

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

Patent number: JP2000516708T

Publication date: 2000-12-12

Inventor:

Applicant:

Classification:

- international: G01N13/12; G01B7/34; G01B21/30; G01N13/16;
G01N13/22; C01B31/02; D01F9/12

- european:

Application number: JP19980508225T 19970808

Priority number(s): WO1997US13896 19970808; US19960023732P
19960808

Also published as:



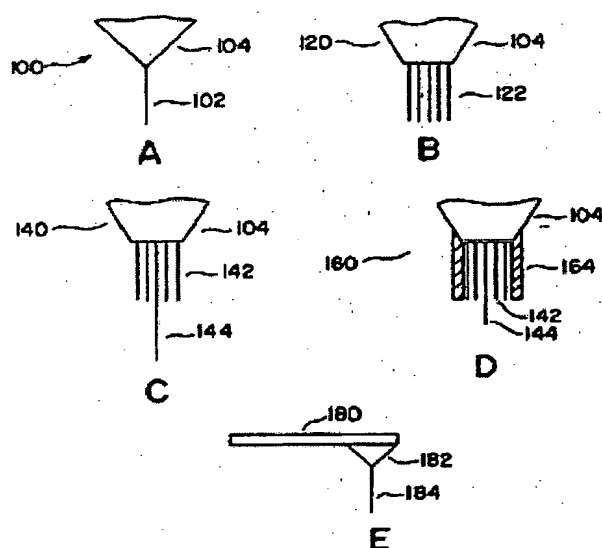
WO9805920 (A1)

EP0927331 (A1)

Abstract not available for JP2000516708T

Abstract of correspondent: **WO9805920**

Macroscopically manipulable nanoscale devices made from nanotube assemblies are disclosed. The article of manufacture comprises a macroscopic mounting element capable of being manipulated or observed in a macroscale environment, and a nanoscale nanotube assembly attached to the mounting element. The article permits macroscale information to be provided to or obtained from a nanoscale environment. A method for making a macroscopically manipulable nanoscale devices comprises the steps of (1) providing a nanotube-containing material; (2) preparing a nanotube assembly device having at least one carbon nanotube for attachment; and (3) attaching said nanotube assembly to a surface of a mounting element.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号
特表2000-516708
(P2000-516708A)

(43) 公表日 平成12年12月12日 (2000. 12. 12)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
G 0 1 N 13/12		G 0 1 N 13/12	D
G 0 1 B 7/34		G 0 1 B 7/34	Z
	21/30	21/30	Z
G 0 1 N 13/16		G 0 1 N 13/16	C
13/22		13/22	B
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 73 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平10-508225
(86) (22) 出願日 平成9年8月8日 (1997. 8. 8)
(85) 翻訳文提出日 平成11年2月8日 (1999. 2. 8)
(86) 国際出願番号 PCT/US 97/13896
(87) 国際公開番号 WO 98/05920
(87) 国際公開日 平成10年2月12日 (1998. 2. 12)
(31) 優先権主張番号 60/023, 732
(32) 優先日 平成8年8月8日 (1996. 8. 8)
(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 ウィリアム・マーシュ・ライス・ユニバー
シティ
アメリカ合衆国テキサス州77843, ヒュー
ストン, メイン・ストリート 6100
(72) 発明者 コルバート, ダニエル・ティ
アメリカ合衆国テキサス州77098, ヒュー
ストン, ミルフォード・ストリート 1911
(72) 発明者 ダイ, ホンジー
アメリカ合衆国カリフォルニア州94086,
サニーヴェイル, ペスカデロ・テラス
365
(74) 代理人 井理士 社本 一夫 (外5名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ナノチューブ組立体から作製された巨視的操作可能なナノ規模の装置

(57) 【要約】

ナノチューブ集成体から造られた巨視的に処理可能なナノスケールのデバイスが開示されている。本発明の製品は、マクロスケールの環境において処理もしくは観察することのできる巨視的マウンティングエレメントと、前記マウンティングエレメントに結びついたナノスケールのナノチューブ集成体とを含む。本発明の製品により、ナノスケールの環境からマクロスケールの情報をもたらすか又は得ることが可能となる。巨視的に処理可能なナノスケールのデバイスを製造する方法は、(1) ナノチューブ含有物質を供給する工程；(2) 結びつくための少なくとも1つのカーボンナノチューブを有するナノチューブ集成体デバイスを作製する工程；および(3) 前記ナノチューブ集成体をマウンティングエレメントの表面に結びつける工程；を含む。

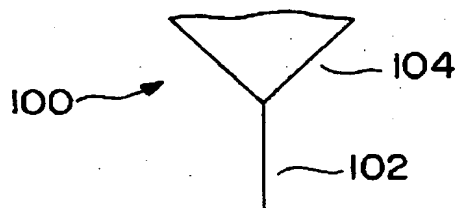


FIG. 1A

【特許請求の範囲】

1. マクロスケールの環境において処理もしくは観察することのできる巨視的マウンティングエレメントと、前記マウンティングエレメントに結びついたナノスケールのナノチューブ集成体とを含み、これによってナノスケールの環境からマクロスケールの情報をもたらすことができるか又は得ることのできる製品。
2. 前記マウンティングエレメントが、前記ナノチューブ集成体を支持および移動すべく造られている、請求項1記載の製品。
3. 前記マウンティングエレメントが、前記ナノチューブ集成体への電氣的接続をもたらすべく造られている、請求項1記載の製品。
4. 前記ナノスケールの環境において前記ナノチューブ集成体により得られる情報を検知するための、前記マウンティングエレメントと関連して作動する検知手段をさらに含む、請求項1記載の製品。
5. 前記検知手段が、電子的手段、電気機械的手段、および光学的手段からなる群から選ばれる、請求項4記載の製品。
6. 前記の電気機械的検知手段が圧電撓みシステムである、請求項5記載の製品。
7. 前記マウンティングエレメントが近接プローブキャンティレバーである、請求項1記載の製品。
8. 前記マウンティングエレメントが近接プローブチップである、請求項1記載の製品。
9. 前記近接プローブが、STM、AFM、およびMFMからなる群から選ばれる顕微鏡法システムにおいて使用すべく造られている、請求項7または8に記載の方法。
10. 前記ナノスケールのナノチューブ集成体が単一ナノチューブを含む、請求項1記載の製品。
11. 前記単一ナノチューブがカーボンナノチューブである、請求項10記載の製品。
12. 前記カーボンナノチューブが単一壁カーボンナノチューブと複数壁カ

ーボンナノチューブから選ばれる、請求項11記載の製品。

13. 前記カーボンナノチューブが単一壁カーボンナノチューブである、請求項11記載の製品。

14. 前記単一壁カーボンナノチューブが絶縁性を有する、請求項11記載の製品。

15. 前記単一壁カーボンナノチューブが金属的な性質を有する、請求項11記載の製品。

16. 前記単一壁カーボンナノチューブがアームチェア (n,n) 配置を有する、請求項15記載の製品。

17. 前記単一壁カーボンナノチューブが (10,10) 配置を有する、請求項15記載の製品。

18. 前記カーボンナノチューブに、非炭素原子をフラーレン格子にてドーピングする、請求項11記載の製品。

19. 前記カーボンナノチューブが内部面に位置した化学種を含有する、請求項11記載の製品。

20. 前記内部面に位置した化学種が、金属、イオン、小さな分子、およびフラーレンから選ばれる、請求項19記載の製品。

21. 前記化学種が常磁性物質である、請求項20記載の製品。

22. 前記化学種が強磁性物質である、請求項20記載の製品。

23. 前記カーボンナノチューブを化学成分で誘導体化させる、請求項11記載の製品。

24. 前記化学成分を、前記カーボンナノチューブの側のある場所にて前記カーボンナノチューブに結合させる、請求項23記載の製品。

25. 前記化学成分を、前記カーボンナノチューブの末端キャップに結合させる、請求項23記載の製品。

26. 前記ナノチューブ集成体が複数のほぼ平行のナノチューブを含む、請求項1記載の製品。

27. 前記ナノチューブがカーボンナノチューブである、請求項26記載の製品。

28. 前記複数のナノチューブが、約2～約 10^3 個のナノチューブを有する束である、請求項26または27に記載の製品。
29. 前記複数のナノチューブが、約 10^3 ～ 10^6 個のナノチューブを有するロープである、請求項26または27に記載の製品。
30. 前記ナノチューブ集成体が、本体部分と、前記本体部分を越えて突き出ている約1～約10個のナノチューブを含んだ先端部分とを含む、請求項26または27に記載の製品。
31. 前記ナノチューブ集成体はその直径の約20～100倍の長さを有する、請求項1記載の製品。
32. 前記ナノチューブ集成体が一方の端部にて前記マウンティングエレメントに結びつき、前記ナノチューブ集成体の他方の端部が前記マウンティングエレメントから自由に突き出ている、請求項1記載の製品。
33. ナノスケールの環境からの情報をもたらすためのプローブである、請求項1記載の製品。
34. 近接プローブ顕微鏡法システムにおいて使用すべく造られたプローブである、請求項33記載の製品。
35. 前記の近接プローブ顕微鏡法システムがSTMである、請求項34記載のプローブ。
36. 前記の近接プローブ顕微鏡法システムがAFMである、請求項34記載のプローブ。
37. 前記の近接プローブ顕微鏡法システムがMFMである、請求項34記載のプローブ。
38. 前記プローブがナノスケールの解像度にて表面を画像化すべく造られている、請求項34記載の製品。
39. 前記プローブがナノスケールの物体の性質を測定すべく造られている、請求項34記載の製品。
40. 前記プローブがナノスケールの物体の弾性を測定すべく造られている、請求項39記載の製品。
41. 前記プローブがナノスケールの物体の原子スケールでの摩擦を測定す

べく造られている、請求項39記載の製品。

42. 前記プローブがナノスケールの物体の電子的性質を測定すべく造られている、請求項39記載の製品。

43. 前記プローブがナノスケールの物体の磁氣的性質を測定すべく造られている、請求項39記載の製品。

44. 前記プローブがナノスケールの物体の電気化学的性質を測定すべく造られている、請求項39記載の製品。

45. 前記プローブがナノスケールの物体の化学的性質を測定すべく造られている、請求項39記載の製品。

46. 前記プローブがナノスケールの物体の生物学的性質を測定すべく造られている、請求項39記載の製品。

47. 前記プローブが生体分子およびそれらの成分を分析すべく造られている、請求項46記載の製品。

48. 前記プローブが、個々の塩基成分を認識することによってDNA分子を配列すべく造られている、請求項47記載の製品。

49. ナノスケールの物体を処理または変性するためのプローブである、請求項1記載の製品。

50. 前記プローブがナノスケールの物体を移動させるべく造られている、請求項49記載の製品。

51. 前記プローブが、前記物体の表面上にパターンをつくり出すことによってナノスケールの表面を変性すべく造られている、請求項49記載の製品。

52. 前記プローブがナノリソグラフィーを行うべく造られている、請求項51記載の製品。

53. 前記プローブが前記ナノスケールの物体を化学的に変性すべく造られている、請求項49記載の製品。

54. 前記プローブが、前記化学的変性を引き起こすための、その先端に結びついた化学成分を含有する、請求項53記載の製品。

55. 前記プローブが、前記化学的変性を引き起こすための電子を発生すべく造られている、請求項53記載の製品。

56. 前記プローブが、前記化学的変性を引き起こすための電磁線を発生すべく造られている、請求項53記載の製品。

57. 前記化学成分が、前記ナノスケールの物体の表面上の化学種と反応する化学種である、請求項54記載の製品。

58. 前記化学成分が、前記ナノスケールの物体の表面上で起こる反応のための触媒である、請求項54記載の製品。

59. ナノスケールのデバイスを作製するための手段である、請求項1記載の製品。

60. 前記ナノチューブ集成体の少なくとも一部が、熱硬化性ポリマー、熱可塑性ポリマー、紫外線硬化性ポリマー、ケイ素、および金属からなる群から選ばれる物質で被覆されている、請求項1記載の製品。

61. 前記被覆物がさらに、前記マウンティングエレメントの少なくとも一部を被覆する、請求項60記載の方法。

62. マウンティングエレメントと結びついたある配列のナノチューブ集成体を含む、請求項1記載の製品。

63. 前記ナノチューブ集成体がそれぞれ別個のマウンティングエレメントに結びついている、請求項62記載の製品。

64. 前記ナノチューブ集成体が共通のマウンティングエレメントに結びついている、請求項63記載の製品。

65. ナノチューブ含有物質を供給する工程；

少なくとも1つのナノチューブを有するナノチューブ集成体を作製する工程；および

前記ナノチューブ集成体をマウンティングエレメントの表面に結びつける工程；

を含む、巨視的に処理することのできるナノスケールのデバイスを製造する方法。

66. 前記ナノチューブがカーボンナノチューブである、請求項65記載の方法。

67. 前記ナノチューブ集成体の一部を金属で被覆する工程をさらに含む、請

求項65記載の方法。

68. ナノチューブ集成体を作製する前記工程が、

前記ナノチューブ含有物質と接着性部材とを接触させる工程；および

前記ナノチューブ含有物質から前記接着性部材を取り除く工程、これによって複数のナノチューブが、前記ナノチューブ含有物質の前記表面に対して垂直に配向される；

を含む、請求項65記載の方法。

69. 前記ナノチューブ集成体をマウンティングエレメントの表面に結びつける前記工程が、

前記マウンティングエレメントを前記ナノチューブ集成体のほうに移動させる工程；

前記マウンティングエレメントと前記ナノチューブ集成体とを接触させる工程；および

前記マウンティングエレメントを前記ナノチューブ集成体から離れるほうに移動させる工程；

を含む、請求項65記載の方法。

70. 前記ナノチューブ集成体と前記マウンティングエレメントがファンデルワールス力によって結びついている、請求項65記載の方法。

71. 前記ナノチューブ集成体と前記マウンティングエレメントが接着によって結びついている、請求項65記載の方法。

72. 前記マウンティングエレメントの一部が、前記ナノチューブ集成体との接触の前に接着剤で被覆される、請求項69記載の方法。

73. 前記接着剤がアクリル系接着剤である、請求項72記載の方法。

74. 前記マウンティングデバイスの前記表面が高度に黒鉛化された炭素である、請求項66記載の方法。

75. 前記マウンティングエレメントに結びついたナノチューブ集成体を被覆する工程をさらに含む、請求項65記載の方法。

76. 前記被覆物が浸漬によって施される、請求項75記載の方法。

77. 前記被覆物が気相付着によって施される、請求項75記載の方法。

78. 前記被覆物が、シアノアクリレート、メタクリレート、ポリレン、ポ

リイミド、ケイ素、シリカ、および金属からなる群から選ばれる、請求項75記載の方法。

79. 前記の結びつける工程が、光学顕微鏡を使用して観察しつつ行われる、請求項65記載の方法。

80. ナノスケールのナノチューブ集成体を含んだプローブチップを有する近接プローブ顕微鏡法装置を使用して物体の表面を走査する工程を含む、物体をナノスケールの解像度で画像化する方法。

81. ナノスケールのナノチューブ集成体を含んだプローブチップをナノスケールの物体と接触させるか又は接近させる工程、および前記プローブチップと前記ナノスケールの物体との間の相互作用を起こさせる工程を含む、ナノスケールの物体を処理または変性する方法。

82. 前記相互作用が直接的な物理的接触による、請求項81記載の方法。

83. 前記相互作用が、電子的手段、化学的手段、機械的手段、電気化学的手段、電気機械的手段、電磁気的手段、磁気的手段、および生物学的手段からなる群から選ばれる間接的な手段によって果たされる、請求項81記載の方法。

【発明の詳細な説明】

ナノチューブ組立体から作製された
巨視的操作可能なナノ規模の装置

発明の技術分野

本発明は、一般的に情報をナノ規模 (nanoscale) の環境へ提供、またはナノ規模の環境から取得を可能とする巨視的操作可能なナノ規模の装置の分野に関し、更に詳しくは、ナノ規模のプロープ、組立機 (fabricator) 及びマニプレータとしてナノ規模の取付け部品に装着したナノチューブ (nanotube) の使用に関する。

発明の背景

ナノ規模の構成要素を含む機械的、電気的、化学的及び生物学的装置および方式の開発は、時としてナノ技術と名付けられたものであるが、ナノメートルの解像度で物体を感知、測定、分析および改変可能とする、またはナノメートルの次元で物体を感知、測定、分析、移動、操作、組立および改質可能とする装置が入手できないか或いはその固有の限界のために、遅れている。

ナノ技術 (nanotechnology) の応用に何等かの用途がある装置の一つの部類として、走査型トンネル顕微鏡 [scanning tunneling microscope (STM)]、原子間力顕微鏡 [atomic force microscope (AFM)] 及び磁力顕微鏡 [magnetic force microscope (MFM)] に使用されているものを含む種々の近接プロープがある。巨視的プロープの位置を制御してサブオングストロムの精度とすること及び感度検知体系を設計することにおいて良き進歩がなされているものの、現在までの先端の設計に多くの問題がある。

一つのこのような問題は、原子が先端上を移動し廻るので、或いは先端が撮影した物体から原子または分子を獲得するので、先端の物性変化から発生する。現在のプロープ顕微鏡の先端に関する別の困難性は、それらが一般的にはピラミッド形であり、画像上の物体の小さな“穴”に貫通できないためであり、画像上の物体の鋭い垂直な不連続点 (例えば、段階) の廻りの仮想の画像情報を与えるからである。というのは、“先端”の活性部分が下端の原子から先端側の原子へと移動しうるからである。その上、従来の導電性プロープ顕微鏡の先端を絶縁性

材料で被覆することに成功していないので電氣的に活性な元素のみが先端点自体となっている。

従来のプローブ顕微鏡先端もまた検査すべき物体の多くと比較して非常に剛く、“軟らかい”サンプル（例えば、DNAのような生体分子）に関しては、従来のAFM先端は撮影された物体の厚みを誤って表示する。何故なら該物体は文字通り先端の作用により圧縮されるからである。

従って、従来技術の前記及び他の不利益を扱うナノ規模の環境において個々の物体を観察、組立、さもなくば操作するため巨視的操作可能なナノ規模の装置が必要である。

発明の要約

本発明は、幾何学的に規則正しい分子ナノチューブ（炭素から成るもの等）を用いて顕微鏡装置とナノメートルの次元を有する個々の物体との間の相互作用を可能とする装置を組み立てるものである。これらの装置は一つ以上の個々のナノチューブ及び/又は好ましい巨視的操作可能な取付け要素に固着されたナノチューブの組立体を含むことができ、それにより装置は巨視的情報がナノスケール環境への供給されることを、またはナノスケールの環境から取得されることを可能とする。

個々のナノチューブまたはナノチューブの束は本明細書記載の手順により成長させた[カーボンナノチューブ“綱”(rope)のごとき]材料から回収することができる。ナノチューブ組立体はナノチューブ含有材料を物質的操作により、或いはナノチューブ群の自己組立により、或いは端部またはナノチューブまたはナノチューブ束の側部に装着した部分の化学的、物理的または生物学的作用により作製することができる。個々のナノチューブまたはナノチューブ組立体は、本明細書記載の方法により特定の特徴を達成するように成長させることができる。

更に詳しくは、本発明の装置は、一つ以上のナノチューブを含む先端を有するプローブを含有することができる。(圧電、磁気等の)適切な運動変換器に装着すると、プローブはナノメートルの解像度でもって対象物を感知、測定、分析及び改変することができ、ナノメートルの次元で物体を感知、測定、分析、移動、操作及び改変することができる。

(1) ナノチューブ含有材料を提供する工程、(2) 該ナノチューブ含有材料から少なくとも一つのナノチューブを含むナノチューブ組立体を準備する工程および(3) 該ナノチューブ組立体を巨視的に操作可能な取付け要素に装着する工程を含む、このような装置の作製方法が開示される。

本発明によるナノチューブ装置は、柔軟で、たとえ作業表面に“突入”(crushing)しても破壊されがたく、容易に導電性とすることができ、均一な直径及び化学成分の正確な装置の誘導体化(derivitization)を含む正確に知られた原子配列を提供することができる、強力な信頼性のある装着プローブ及び他のナノ規模の組立機及びマニプレーターを提供することができる。

本発明の装置は、従来の顕微鏡プローブ(例えばSTM及びAFM)に対し多くの利点を有する。1分子のナノチューブまたはこのようなナノチューブの数本よりなるプローブ先端は、全ての構成原子が適切に共有的に結合しており、該先端が撮影している物体に突入するときにかかる極度の応力下においても、移動することがないという利点を有する。更に、分子ナノチューブ先端の公知の安定形態により、このような先端を使用するプローブ顕微鏡により取得されるデータをより正確に解釈することができる。更に、分子ナノチューブは非常にしなやかで、微細なサンプル物体に対する実質的な変形を回避するに充分小さい力の下で、柔軟で、予想可能かつ制御可能な形で座屈する。現在使用されているピラミッド型プローブ先端と異なり、分子ナノチューブは半径で非常に長く、従って、撮影されているものの穴または溝の底部を信頼性をもって撮影することができる。

導電性のナノチューブ先端は、プローブ要素の端部での局在化された電気的活性を達成するために絶縁材料で被覆することができる。この形態により電気化学的及び生物学的環境の探査が容易となる。

分子ナノプローブ要素は、端部における原子配列は根本的に側部における原子配列とは異なるため、端部において著しく異なる活性を有する。従って、選択的に特定の分子を該端部に結合することができる。この局部特定化結合により化学的に感知するプローブ顕微鏡法が可能となり、また撮影物体の表面原子または分子のいくつかは、プローブ先端またはそれが装着または結合された断片と化学的に反応する表面改変の形態を可能とする。この微妙な化学的性質により、従来の

先端では可能でなかった表面改変の形態が可能となる。この表面改変はナノメーター規模の直接操作技術として、或いは“レジスト”を先端の化学的また電気化学的作用により露出する平版印刷法として役立つ。

図面の簡単な説明

本発明、その目的及び利点をより完全に理解するために、添付図面と関連して下記の記載が参照される。

図1 A乃至図1 Eは本発明によるプローブ端の種々の態様を表し；

図2 A乃至図2 Cは本発明の一つの態様である典型的なナノチューブを示し；

図3 Aはタッピング方式のナノチューブを有するSFMの振幅の周波数依存関係を示し；

図3 Bは座屈力式を使用する群制御模擬実験の結果を表し；

図4 A乃至図4 Dはナノチューブ先端の探査能力を表し；

図5 A乃至図5 Cは水中に浸漬したナノチューブを有する片持ち梁の周波数依存関係を示し；

図6は1 T-T a S 2の新たな開裂表面上の電荷密度波を映す原子スケールの解像度を有するカーボンナノチューブ使用のSTMの例を示し；

図7 Aは本発明の実施に有用な精製した単一壁ナノチューブのTEM/SEM/ラマンスペクトルであり；

図7 Bは本発明の実施に有用な精製した単一壁ナノチューブのTEM/SEM/ラマンスペクトルであり；

図8は本発明の実施に有用な均質単一壁ナノチューブ分子配列の部分の模式的表現であり；

図9は本発明の実施に有用な不均質単一壁ナノチューブ分子配列の部分の模式的表現であり；

図10は本発明の実施に有用な繊維装置の成長室の模式的表現であり；

図11は本発明の実施に有用な繊維装置の圧力均等化及び収集帯域の模式的表現であり；

図12は本発明の実施に有用な複合体の配列であり；

図13は本発明の実施に有用な複合体の配列である。

発明の詳細な記載

本発明の好ましい態様とその利点は図面の図1乃至図13を参照することにより最も良く理解されている。なお、種々の図面において同等または対応部品には同じ部品番号が用いられている。

巨視的操作可能なナノスケールの装置

広範囲には、本発明の巨視的操作可能なナノスケールの装置は巨視的操作または観察を可能とする取付け要素に装着したナノチューブ組立体を含む。好ましい形態において、本装置は1以上の単一壁及び/又は多壁ナノチューブよりなるナノチューブプローブ端組立体を含む。この組立体は一端が取付け要素に結合されており、他端は自由で、感知、測定、分析、移動、操作及び/又は改変される物体と直接接触または近接することができる。この自由“感知端”はナノメートル範囲で横方向の大きさを有する。該“感知端”は、物理的、電気的、化学的、電磁的また生物学的手段（個々に、或いは組み合わせて）により、感知、測定、分析、移動、操作及び/又は改変される物体と相互に作用する。これらの相互作用は、力、電力または化合物を産出し、何等かの方法で該物体についての情報を明らかにし、且つ/または該物体を改変する。

取付け要素

取付け要素は巨視的およびナノ範囲の世界間での情報の変換を容易にする。取付け要素はプローブを支持し、移動させ、プローブと電気な結合を与える。更に、取付け要素は変換器として作用し、プローブ自体の物理的、化学的、電気的、機械的また光化学的対応をプローブ顕微鏡業界における当業者に公知の装置により一層容易に検知可能な別の形態に変換する。取付け要素はまたプローブの移動を可能とし、他の物体を感知、測定、分析、移動、操作および改変する作用を容易にすることに役立つ。

多くの分析用途に対し、現在使用されている取付け方式を本発明の実施において用いることができる。この点において、STM、AFMおよびMFM装置のごとき種々の公知近接プローブの片持ち梁またはプローブ先端が、本発明の取付け要素として役立つ。これらの装置は、電子的（例えば、トンネル電流）、光学的（例えば、光学的インターフェロメトリーまたはビーム撓み）或いは電気機

械的（例えば、圧電的）要素により取付け要素（例えば、片持ち梁）の偏向度を典型的に測定する感知方法を使用して、巨視的に操作可能な力の観察を、または巨視的に操作可能な力により活性化を典型的に提供する。このような従来の取付け要素の構造及び操作に関して、米国合衆国特許第5,475,318号（マークス等）、第4,918,309号（ペーハ等）、第5,566,987号（ジェン等）及び第5,193,383号（バーンハム等）が参照され、これらの全てをそのまま本明細書は参照例として包含する。

これら参考文献に記載されている装置及び他の類似機能及び構造において、本発明は、プローブ先端または表面相互作用要素を以下に記載されているナノチューブでもって置き換え或いは拡大することを意図する。

ナノチューブ組立体

本発明のナノチューブ組立体は、いかなる幾何学的に規則正しい分子ナノチューブからでも形成することができ、好ましくは本明細書記載の何れの方法によっても作製される単離、精製されたカーボンナノチューブから製作される。該カーボンナノチューブは多壁または単一壁であり単一壁のナノチューブが好ましい。単一壁カーボンナノチューブは金属型、すなわち、脇掛椅子型、即ち (n, n) 配置のもの、或いは絶縁型、すなわち (m, n) 配置のものである。電気伝導性を要求する応用に対しては $(10, 10)$ 単一壁ナノチューブが最も好ましい。カーボンナノチューブは置換されていてもよい。すなわち、炭素以下の格子原子（例えば窒化ホウ素系）を有すか、或いは側部、端部また両部に一つ以上の化学的部分を添加して外部的に誘導体化されていてもよい。カーボンナノチューブはまた管構造内部に一つ以上の内部種を含有することにより内面的に改質されていてもよい。好ましい内面種は、金属（例えば、ニッケル、コバルト、イッテルビウム）イオン、小分子及びフラーレンである。内面種は磁気的特性（例えば、強磁性、常磁性）、電気化学的特性、光学的特性または他の好ましい特性を有していてもよい。

ナノチューブ組立体の構造は、装置の使用目的により変わりうる。多くの場合、単一ナノチューブがナノチューブ組立体として役立つ。図1Aに向かうと、このような組立体が示されている。ナノチューブ組立体100は取付け要素104

と

それに装着された単一ナノチューブ102より成る。約2乃至100のナノチューブ、好ましくは約2乃至約20のナノチューブ、最も好ましくは約5乃至約10のナノチューブを含む一般に平行且つ末端揃いの小さな束も用いられる(参照図1B)。本組立体120はナノチューブ122の束より構成されている。該束122はファンデルワール力により一つにされているか或いは結合されている。

図1Cに示されている一つの好ましい態様は、ナノチューブ組立体140を形成するナノチューブ142の束は、束中の他のナノチューブの端部より更に延びている少なくとも一つのナノチューブ142を含んでいる。この延長は、少なくとも一つのよい長いナノチューブを用いること、または束の端部に(すなわち束長のナノチューブの一つに)延長すべき長さを結合することによりもたらされる。図1D及び以下に記載されるごとく、ナノチューブ組立体160は、適切な材料164で(好ましくは取付け要素に装着後)被覆されていてもよい。

ナノチューブ組立体の直径は(図1A及び図2の態様におけるごとく)その長さに沿って均一であるか、或いは(図1C及び図1Dの態様におけるごとく)その長さに沿って非均一でありうる。後者の形態においてさえも図1C及び図1Dの先端部分は均一の直径であることが好ましい。有用な直径は(単一管については)数ナノメートルから綱または束については約100ナノメートルまでの範囲にある。約2ナノメートルから約50ナノメートルの直径を有する束が好ましく、約5ナノメートルから約20ナノメートルの直径が最も好ましい。

ナノチューブ組立体の全長は、その直径の約1倍から100倍であり、好ましくは、その直径の20倍より大である。一般に、装置及び意図した操作環境によって約50乃至約10,000ナノメートルの長さが用いられる。プローブ(例えば、STM、AFM)については、ナノチューブ組立体は長さが約50ナノメートル乃至5,000ナノメートルであるべきであり、好ましくは約300ナノメートル乃至500ナノメートルである。図1Cに示されている種類の構造については、単一ナノチューブの先端部分は全組立体長の二分の一以上まで延長することができる。例えば、図1Cに示される種類の500ナノメートル長の先端は

、約300ナノメートルの本体部分142及び約250ナノメートルの先端部分144を有する。

ナノチューブを取付け要素へ装着する方法

別の態様において、(単一ナノチューブまたは束、例えば、ナノチューブ網を含有することができる)ナノチューブ組立体を取付け要素へ装着する方法を提供する。本装着方法は、(可視光のいくつがより厚い束の中を互いに並んで走行するときでさえも)二次元において可視光の波長より実質的に小さいナノチューブにも拘わらず、光学顕微鏡で適切に感知され、ナノチューブの観察及び取付けが実現可能となるという驚くべき事実に基づいている。この可視照明下での観察可能性が実現されるのは、ナノチューブの長さ(その方向においてナノチューブは可視光の波長より長い)に沿って偏光された光の成分であって適切な照度を有し、他の物体からの散乱を最小化してコントラストを可能とする成分について、ナノチューブは充分効率よく光を散乱させ観察可能とするためである。非偏光白光を利用する対物レンズ照明を通す場合は、高質反射被覆光学で以ってしても、光学成分表面からの反射及び光学成分において欠陥からの光散乱がコントラストをあまりにも貧弱にするので個々のナノチューブまたは薄い束の観察を可能としないので、光源を強めなければならない。

この限界は暗視野技法の適用により主として回避されるが、この技法が提供する利点を以ってしても、暗所に適合した裸眼には映像の可視虚像として見える非常に薄いサンプルは、映像を一体化することができる高感度カメラ(場合により、迅速な評価のためにはフィルムよりむしろ電荷結合素子(CCD)カメラのごとき電子装置)を必要とすることを確認することが望ましい。別法として、ナノチューブに沿って偏光された薄いレーザー光を対物レンズの軸外れ部分を通過させ、光学成分からの後方反射が視野外へ向けられ、該成分における欠陥が(該ビームが対物レンズの異なる部分へと移動し廻るので、先に示したごよう外界照度を最小限にすることにより)回避される。更に別法として、(白色またはレーザー)光を、ナノチューブを外れる散乱光が顕微鏡対物レンズに入るように、ナノチューブの軸に対し垂直な側からサンプル上に照準する。これら全ての場合、照

明の伝播方向に対してナノチューブの方向及び顕微鏡の光学軸が、ナノチューブの平面にあたかも鏡が存在するかのごとく配置され、顕微鏡の視野へ光源の正反射を最大化するような向けられるとき、サンプルの可視性は大きく高められる。

本発明の方法における第一工程はナノチューブ含有材料を提供することである。以下に述べられるごとく、これらの材料を準備するための技法はいくつか存在する。方法の次の工程はナノチューブ組立体の製作を含むものである。一つのナノチューブまたはナノチューブの束よりなる組立体に対しては、この工程は個々のナノチューブまたナノチューブの束をそれらを含む材料から分離することを含んでいてもよい。例えば、生アーク成長ボウル (boule) に対しては、ボウル材料の薄片を成長したままの付着物から剥ぎ取り両面テープを用いて取付け台へ装着する。酸素精製材料に対しては、薄片を同様にして精製ボウルから剥ぎ取ることができる。ボウルの薄片から突出した[外座層 (outlier) の]個々のナノチューブ及び束は次いで取付け装置への装着に使用される。一般に、このようなサンプルは殆ど外座層を提供せず、それらはしばしばボウルの濃厚な薄片によく埋め込まれているため引き抜くことができないことが判明した。より多くの機会が提供されるのは、生ボウル材料を10乃至100ミクロンメートルの塊に粗粉碎し、次いで両面テープで取り出す方法である。別の態様において、ナノチューブ組立体は、以下に記載するごとく単一壁ナノチューブ分子配列成長の炭素繊維を含有する。以下に記載するがごとく単一壁ナノチューブ分子配列ランダム成長の炭素繊維を使用する成長炭素繊維も用いることができる。

本発明方法における次の工程は、ナノチューブ組立体を取付け要素へ装着（載架）することを含む。本載架手順は最小限二つの精密XYZ移動載物台、すなわち載物台A及びBを必要とする。これらの載物台は、（単一または束の）ナノチューブ組立体が載架される載架要素の鋭い尖端または端部が顕微鏡の視野で移動載物台の一つにより支持され（載物台A）、一方ナノサンプルが集められるナノチューブの塊が同様に第二載物台Bにより顕微鏡の視野に支持されているように装着されなければならない。これらの載物台の手動加動子は本載架に適しているが、応用によっては、付加的最終サンプル調製工程で電気機械加動子の使用を必要

とする場合がある。

装着に用いられる外座層の数は、テープ片を一つのボウル表面に軟らかく接触させナノチューブが接着層に埋め付け状態となり、次いでテープを該表面に対し垂直な方向へ、数10ミクロンの厚さのナノチューブ層を引っ張りながら持ち上

げるとき、大きく増加することがわかった。二つの新しく形成された表面（一つは残存ボウル側で他方はテープ側）を分離する境界層の二つの側面でのナノチューブ間の綱引競争は、露出したナノチューブをどの新しい表面に対しても垂直な方向へ配向する効果を有し、多くの外座層を生み出す。別の態様において、載物台Bにテープ片を載架し、次いでこの材料からナノチューブを集めることが望ましい。

ナノチューブサンプルを載架装置へ載架するためには、載架装置の適切な先端また端部を外座層に沿って感知しうるほどの重なりを生ずるように進めながら、選択した外座層を顕微鏡の視野に位置させる。次いで、載架装置または外座層を、二つの重なり合った長さで接触がなされるように移動させる。段階において、いくつかの方法により、ナノチューブサンプルを載物台Bに固定したナノチューブの塊から分離すに十分な結合力で外座層を載架装置の先端へ装着することができる。

一つの好ましい態様においては、装着力はナノチューブサンプルと装着装置表面との間のファンデルワールス力により供給される。この力がサンプルを引き抜くに充分強いものであるためには、載架装置の表面が、原子規模で平滑で規則正しく、ナノチューブサンプル表面と装置表面との密接な接触を可能とする大きな面を持っていなければならない。（商品として入手可能な）高度にグラファイト化された炭素繊維はこのような装置の一例であって、導電性であるため更にナノチューブへの電氣的結合を供給する。この場合、表面のグラファイト性状は、ナノチューブのグラフェン（graphene）表面と繊維のグラファイト表面との間の原子位置合わせにより、いかなる他の表面よりも単位面積あたりより多くの原子と特に緊密な接触を可能とするため、全結合力を特に強いものとしている。

サンプルと載架装置との密接な接触がなされると、載架装置はナノチューブ層

から離れた方向へ移動される。しばしば、ナノチューブサンプルの載架装置への結合力が他のナノチューブとその結合力を越えてテープ側の層で接触するとき、ナノチューブサンプルは該層から引き抜かれて、自由に載架装置へ装着される。

いくつかの用途に対しては、ナノチューブサンプルの先端を引き抜かれたサンプルの典型的な長さをもたらすよりも更に載架装置上の装着点より先に延ばす必要

がある。このような場合、一つのナノチューブを装着し、載架装置の先端として扱われる本サンプルの先端でもって上記の手順を繰り返すことにより、より長いサンプルが作り出される。これは必要なだけ繰り返される。ナノチューブサンプルがナノチューブの束で構成されており、単一ナノチューブ先端サンプルの場合を除き、その端部が揃ってより長い単一ナノチューブ長を有することが望ましい場合、この手順がまた用いられる。その場合、装着された最後の外座層は、単一ナノチューブを示す散乱光の強度は非常にかすかで均質であることが望ましい。

別の好ましい態様において、ナノチューブサンプルが装着される載架装置の先端は、ナノチューブサンプルとの接触前に薄い接着層で前処理されている。該接着剤は、結合または粘着性を残す結合を形成するためにエポキシ樹脂のごとく硬化するものであってもよい。後者の例として、載物台Bでナノチューブの塊をその載架台に固定するために使用される両面テープの接着層が挙げられる。この薄い接着層は、顕微鏡観察下でナノチューブサンプルの接触直前に、その場で載架装置の先端に適用されたので特に便利である。これを達成するために、載架装置の先端は、テープのナノチューブの存在しない領域へ移動され、次いで該先端が数ミクロン接着層の中へ打ち込まれ、先端を被覆した薄い接着層を先端とともに引っ張りながら引き抜かれる。外座層との接触は前記のごとくなされ、ナノチューブサンプルは同様にして引き抜かれる。硬化を必要とする接着剤の場合、サンプルを引き抜こうとする前に（例えば、紫外線光、熱、硬化剤等の）適切な条件が与えられなければならない。これを行うために、ナノチューブサンプルへの電気的結合が要求される場合、接着剤を載架装置の先端のみに適用し、最も長い外座層のみを選択して（接着剤被覆部分の先の）載架装置の先端の非被覆導電部分

とナノチューブサンプルとの直接接触が存在することを確実にすることにより、
(絶縁性接着剤の使用に拘わらず)このような結合が保証される。

いくつかの応用においては、載架されたナノチューブサンプルに機械的または環境的歪みを与え、載架装置への装着をより強くすることが望ましい。これは、ナノチューブサンプル及び載架装置の先端にわたって被覆を適用することにより達成される。これは、組立体と被覆材料の液体溶液に浸漬することにより達成されたのであるが、該被覆材料を気相で与えると、いくつかの際立った利点がある。

これらの利点は次のものを含む。(イ) サンプルへの歪みを、サンプルが存続することを確実にする工程中、最小化とする。(ロ) 適用される被覆材料の量を付着時間を単に制御することにより調整することができ、液体媒体を適用するとき遭遇するより困難な粘度及び表面張力のパラメーターの制御を行わなくてよい。

(ハ) いくつかの被覆材料(特に、サンプル上で濃縮するとき液相を経ない被覆材料)の場合、ナノチューブサンプルの全体にわたって均一のナノメートル規模の被覆厚を得ることが可能である。

このような方法に適用される被覆は、(改質され、純粋な、二成分硬化配合でかつ紫外線配合の)シアノアクリレート、メタクリレート、パリレン2 (Parylene 2) 及びポリイミドを含有する。気相から適用される他の種類の被覆は、酸化雰囲気下でのシラン類の分解からの二酸化珪素と同様に不活性雰囲気下でのシラン類の紫外線分解からの珪素を含む。最後に、有機金属種からの金属[例えば、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ からのFe]をナノチューブサンプル上に被覆してもよい。

いくつかの適用において、被覆はナノチューブサンプルを載架装置の先端へ固定する以外の重要な有用性を有する。いくつかの生物学的及び電気化学的プローブ応用の場合、プローブはその先端以外は全て液体環境から電気絶縁性でなければならない。前述の重合体被覆は、いずれもプローブ直径に殆ど厚みを加えない均一の絶縁被覆を与えるものがこの適用に理想的である。被覆用重合体は、例えば、セルの背景に対してナノチューブをより見易くするための蛍光種を含有することができる。(例えば、電界放射源用の)他の応用においては、一端のみで固

定されているナノチューブサンプルの熱振動を最小限にする必要がある。このような場合、被覆厚は先端を適切に安定化させるに必要な大きさにすることができ。いずれの場合においても、ナノチューブサンプルの先端では、最後の数百ナノメートルのところから被覆を除去する必要がある。

載物台Aに載架要素に載架されたナノチューブサンプルを固定する保持具及び載物台Bで対向尖端電極を固定する保持具は、顕微鏡基体から電氣的に隔離されており、各々はナノチューブサンプルと対向電極との間に電位差が与えられる。この結果として、載物台Aをナノチューブサンプルの先端を電極近傍へ持っていくように移動させると、反対に電荷された物体は互いに引き合い、しなやかなナ

ノチューブサンプルを曲げて電極の先端と合わせる。この有用性の一つは、装置されたサンプルの可視性を含む。上記したごとく、(単一または薄い束の) 薄い尖端のナノチューブサンプルに対するサンプルの可視性は入射光、ナノチューブ軸及び顕微鏡軸の間の相対角に強く依存している。従って、ナノチューブサンプルを載架しようとするときもしナノチューブを載架装置の先端で観察しないと、実際にナノチューブは観察不可能な角度で装着されるかもしれない。ナノチューブの向きを変更して観察可能な角度とすることにより、この技法はサンプルが装着されたか否かのすばやい検討を提供する。該対電極は単に、載物台Bで載加されるナノチューブの層から別の外座層となりうる。

分析用途用プローブ

載架要素へ装着した分子ナノチューブは本発明により、ナノ規模での種々の分析用途用のプローブの組立てを可能とする。プローブ及びその載架要素は本質的にナノ規模の環境と相互作用する変換器を提供する。慣行のプローブ顕微鏡法技術が本発明のナノチューブプローブ要素を使用することにより可能となりまた改良される。

分子ナノチューブプローブ要素は、形状、機械的、電子的、化学的及び電磁的性質において慣行のプローブ顕微鏡法先端と基本的に異なる。これらの差異によりプローブ顕微鏡の新しい操作法式及びプローブ顕微鏡の新しい形態が可能となる。

本発明によるプローブは、ナノ規模以上の解像度で、個々の原子また生体分子等の分子を含む表面及び他の基体の撮像に有用なプローブを含む。この種の慣行のプローブ顕微鏡法の例として、走査型トンネル顕微鏡(S T M)、原子間力顕微鏡(A F M)、走査力顕微鏡(S F M)、磁力顕微鏡(M F M)及び磁気共鳴力顕微鏡(M R F M)があげられる。この種のプローブにおいて、慣行の先端要素をナノチューブ組立体で交換することが出来、(例えば、片持ち梁または片持ち梁の先端等) 現行の載架体系が載架要素を形成する。

図1 Eは慣行の先端182及び先端から延び出たナノチューブ組立体184(この場合は単一ナノチューブ)を有する片持ち梁180を有する典型的なS T MまたはA F Mプローブを表す。該ナノチューブ組立体184は、先に延べたの

と同じやり方で先端182に装着してもよい。該片持ち梁180はより大きな装置の部分として公知方法で使用することができる。被覆は上述したごとくプローブ及び載架要素へ適用することができる。

好ましい態様において、載架装置は、ナノチューブのプローブに良好な電氣的接触を作り出すために導電性金属層で前被覆されていてもよい。

(先端が表面を軽くたたくとき共鳴周波数近くで駆動される振動片持ち梁の振幅の変化を監視する) タッピング方式のA F Mに使用されるとき、高品質の敏感な周波数応答がこの技術を絶妙に感じやすくする。カーボンナノチューブの先端は、図1 Cに表されたもののごとく、あるしき値の力より低いところでは、相方とも硬く、そのしき値の力より大きいところでは柔軟であるという変わった不利益を有する。ナノチューブがほぼ正常な入射で表面と遭遇し、式で与えられるオイラーの座屈力、 F_{EULER} 、

$$F_{EULER} = n \pi^2 Y I / L^2 \quad (1)$$

(式中nは先端載架により決定されるパラメーター、Yはヤング率、Iは慣性モーメント、Lは載架組立品を越えて延びる先端の自由長を表す。)を越えるまではナノチューブの曲げは存在しない。上記の好ましい態様の先端に対するオイラーの座屈力は1ナニュートンの範囲にある。このオイラーの座屈力を越えてしまうと、ナノチューブは更に力を殆ど加えなくとも大きな振幅で容易に曲がるよ

うになる。従ってサンプルに伝達される最大の力が F_{EULER} であるオイラーの座屈はSFMでの撮影中、一種の保険として役立つ。更に、文字通りナノチューブの先端が目的物に接触する時、ナノチューブの先端は非常に柔軟である。側方向の力に対する曲げ運動は力の定数 $k_n = 3YI/L^3$ と調和する。図1Cのナノチューブの先端に対する k_n は 6.3 pN/nm である。

作動中のタッピング振幅の減少機構は殆ど完全に弾性である。曲がるナノチューブからのスプリング力は臨界周波数 ω^* より小さい駆動周波数での片持ち梁の振動の脱励起を生み出す。その結果、柔軟な信頼性のあるAFM撮影が、非常に硬く、高共鳴周波数の片持ち梁でさえもタッピング方式で達成される。タップにつき 100 nN を越える衝撃力を容易に創出することができる硬珪素ピラミッド型先端とは対照的に、大きな生体分子のごとき“柔軟な”サンプルの形状寸法を

本質的に改変することができる。ナノチューブプローブは表面上の各タップの衝撃を緩和し、最高の力がオイラーの座屈力 F_{EULER} を決して越えない、しなやかなスプリングとして役立つ。

本発明の一態様による典型的なナノチューブプローブの例を図2A乃至図2Cに示す。単一ナノチューブは走査力顕微鏡法用珪素片持ち梁のピラミッド型先端に装置されていた。該ピラミッド型珪素先端を越えて延びる 5.5 ミクロン 長の大部分は、長さによってファンデルワールス型接触で配置された5乃至10の平行ナノチューブの束であった。図2CのTEM像で明らかごとく、直径 5 nm の単一ナノチューブへと細くなってゆき、最終的には 250 nm となる。

図2A乃至図2Cに示されるナノチューブ先端は、タッピング方式のSFMで操作した。図3Aは空気中で雲母の新しい開裂表面に当たった場合の片持ち梁の振幅の周波数依存関係を示す。挿入により分かるごとく、片持ち梁が共鳴周波数(253.8 kHz)近くへ押し進められたときのタッピング振幅はナノチューブの先端が雲母の表面と接触するや否や急速に低下してナノチューブが振動の中心で表面にぶつかったとき、振幅はゼロ近くへと低下し、次いで表面が近接し、ナノチューブが振動中撓み、先端が常に接触状態となったとき、殆ど完全な空気中振幅へと回復した。図3は式(1)の座屈力表現を使用する本群制御模擬実験

の結果を示す。臨界周波数 $\omega^* 254.2 \text{ Hz}$ 付近の振動振幅の回復の鋭さは座屈力の感知関数である。

図4 A乃至図4 Dを向かうと、これらの図は、長く細いナノチューブの先端が、以前は高解像度走査型プローブでは得られなかった深い溝の中へ到達することが出来ることを示している。図4 Aにおいて明らかなごとく、通常のピラミッド型先端は単に広すぎて、巾 $0.4 \mu\text{m}$ 、深さ $0.8 \mu\text{m}$ の溝の底に到達することができないがナノチューブは底部のシリコン表面の粗さを容易に撮影することができる。また図4 Dに示されているごとく、電圧パルスを用いてナノチューブに使用し、溝の底部に 40 nm の炭素のドットを付着させることができる。ナノチューブの束の片持ち梁への“バネ荷重(spring loading)”及びカーボンナノチューブの高強度、高柔軟性により、図4 A乃至図4 Dに示される溝のごときねじり曲げられた構造のSFM画像が、ナノチューブの先端または溝構造自体を損なう心配なく

作製される。

空気中のSFM撮影における主な限界の一つは、通常の湿度では表面が水の層で覆われており、先端が接触するとき生じる毛細管接着力が典型的には 10 乃至 100 nN であることが判明した。結果として、実質的な振幅で振動する一定の高力片持ち梁を使用して先端が表面に捕らえられないことを確実にしなければならない。ナノチューブの小さな直径のため、ナノチューブ先端の毛細管接着力は一般に 5 nN 未満へと低下し、しばしば 0.05 nN と低くなり、 10 nm のピーク間振幅で 0.01 N/m 程度の小さな力定数を有する片持ち梁でタッピング方式の画像形成が可能となる。

毛細管接着力より完全に開放されるためには、全AFM変換器を何等かの液体、通常は水の中へ置くことが現行されている。しかし、片持ち梁は水中で振動しなければならないとなり、もはや高周波数及び高Q値で操作することは出来ない。図2 Aのものと同様のナノチューブは、水の表面下に浸漬されていたので、空気中に自由に振動させることができる。図5 Aは、片持ち梁の振動の周波数依存関係が、ナノチューブの先端 0.7 ミクロンメートル の長さを溝の中の水に浸漬したとき、ほんのわずかに影響されていることを示す。片持ち梁の振動の振幅が、

溝の上部におけるメニスカスからの距離の関数としても表される。図5B及び図5Cは、ナノチューブプローブをあふれる溝の中へ浸漬するときの振幅の変化を表している。水の表面との最初の接触は $z=0$ のとき起こる。ナノチューブの先端は $z=-820\text{ nm}$ で溝の底に遭遇する。図5Bにおける軌跡は空気中で振動する片持ち梁の共鳴周波数(234.74 kHz)よつもので、そして図5Cの軌跡は 235.65 kHz によるもので、この周波数で振動振幅は、ナノチューブの先端が水面下に伸びるとき、実質的に増加するのがみられる。

ナノチューブは導電性であるので、走査型トンネル顕微鏡用及び種々の走査型電気化学的方式においてプローブとして使用可能である。図6は、新しく開裂した 1 T-T a S_2 表面上の電荷密度を撮影するために、カーボンナノチューブを使用する原子スケールの解像力を有するSTMの一例を表す。

本発明のナノチューブプローブ組立体はまた、ナノ規模の物体から、及び/又はついて、または片持ち梁に載架したプローブ先端の横方向偏向を観察すること

により原子規模の表面摩擦を測定する慣行の摩擦顕微鏡法(FFM)のごときナノ規模の解像力で他の情報の引き出しを可能とする。本発明のナノチューブプローブを上記したごとくオイラーのいき値より上に応従することにより弾力顕微鏡法(EFM)の全く新しい方法が提供される。個々のプローブ先端に対しオイラーの座屈力を検量し、該先端で適切なAFM測定を行うことにより、撮影される目的物の弾性特性についての直接の情報を得ることができる。

プローブ先端はまたナノ規模表面微細構成測定を行うために使用される。プローブ組立体の垂直及び水平運動を公知の形状寸法(例えば、表面段階を有する熱分解黒鉛)の表面の測定により検量することができる。このように検量されたプローブ組立体は、表面及び珪素、ガリウムヒ素の集積回路要素等の組立要素及び他の電子基板の微細構成の正確な測定を提供することができる。

ナノ規模の物体について、及び/または、からナノ規模の解像度で情報を入手するための他の多くの新しいプローブ顕微鏡法技術が本発明により可能となる。例えば、機械的共鳴顕微鏡法(MRM)は、ナノチューブプローブ要素自体における機械的共鳴により容易なものとなる。これらの共鳴は、感知または改変され

る物体についての情報変換の手段として利用されうる。当業者にとっては知るところとなるのであるが、このような共鳴は光学的、圧電的、磁氣的及び/又は電子的手段により感知され得る。他の物体と機械的に共鳴するプローブ先端との相互作用により、プローブの先端また先端近くでプローブの先端の誘導体化または（例えば、光学的または磁氣的に活性な）内面種の内包が容易となる。機械的に共鳴する先端は電子的または光学的回路間の電子的または光学的信号のやりとりを行うために使用することができる。

感知または改変される物体についての別の新しい情報変換法は、本発明のナノチューブ組立体が（特に光周波数での）電磁放射に対して感知“アンテナ”として作用する性質に基づいている。電磁放射に対するプローブの応答は、プローブ自身による電磁放射の散乱により、またプローブと感知される物体は2以上の周波数の電磁放射と非線型に相互作用するので、プローブを通過する高周波（RF）及び波周波（MW）電流を感知、測定することにより感知される。更に、特定の周波数の電磁気界との相互作用により、プローブは検査される物体において電子

の、原子の、分子また濃縮された物質の状態を励起し、これらの状態の現われを観察することにより、該物体についての情報の変換が起こる。

別に態様において、本発明の装置はナノ規模の物体に情報を蓄積し、該物体との相互作用により分子ナノチューブプローブ要素の電子的、機械的、物理的及び/又は光学的応答により、これらの物体から蓄積された情報を検索することを容易にする。

特に興味のあることは、本発明による分子ナノチューブプローブ装置を生物学的体系に使用する場合である。このような応用の一つとして、ナノチューブプローブ要素の物理的及び化学的性質によりDNA分子中の個々の塩基を認識することが可能なナノチューブプローブ要素でDNA分子をAFM撮影することによりDNAの配列を行うことができる。別の生物学的応用において、プローブをまだ生きている細胞の電気化学的研究用のナノ電極として使用することができる。別の態様において、イオン選択ナノチューブは、水で満たした開放ナノチューブを

(例えば、イオン交換樹脂または生物学的膜等の) 選択的膜で覆うことにより組立てられる。このナノ電極は、現在入手できるものよりはるかに優れた空間分解機能で特定の細胞質を監視することができる。好ましい態様として、しばしば刺激に対する応答である種々の細胞のゲル性細胞質のカルシウム濃度変化を測定する際、高空間及び時間分解機能を提供するためにカルシウム特異性のナノ電極を使用することができる。

誘導体化プローブは基体を選択的に結合を生じさせるセンサーまたセンサー配列として役立つ。このような装置は医薬品及び他の生体活性物質用の迅速分子レベルふるい分け検定に使用することができる。

ナノ作動器 (nanoactuator) としてのプローブ

本発明の分子ナノチューブプローブ要素はまた、ナノ規模での物体の操作または改変を行いナノ技術用装置または要素の組立を容易にするために使用される。一般にこれらの技法は、この操作または改変を行うために、何等かの形の先端/サンプル相互作用を用いる。この相互作用は、(例えば、原子、分子または小さい物体を特定の位置へ押す、引くまたは引っ張る等の) 直接物理的相互作用であってもよい。間接的相互作用も(原子間力または磁力等の) 反撥または引力のごとき力を通して提供される。(例えば、電子、光子、磁力等の) ナノチューブの先端からの放出もまた以下により詳細に記載されるごとく、電気機械的または化学的手段による相互作用を生じさせる。

分子ナノチューブのプローブ様組立体は、ナノ規模の物質取扱い及び組立てを行う道具として誘導体とともに、或いは単独で用いられる。ナノ構造物の組立て例は米国合衆国特許第 5, 126, 574 号 (Gallagher) 及び第 5, 521, 390 号 (Sato 等) に記載されており、両者はそのまま参照文献として包含される。

本発明のナノ規模の装置はまたナノリソグラフィ (nanolithography) にも使用される。ナノチューブを STM のような装置の先端に載架する。作動中、次いで STM の先端は、電子に感じるレジストを露出するために、或いは電子ビームが当たる表面を直接改変するために使用される高度に局部化したビームを生み出

す。このような表面改変またはレジストの露出は、現在得られるよりもより小さいナノメートル範囲の次元を有する電子装置及び他の装置の組立てに有用である。

。ナノチューブプローブの端部に選択した化学種を付加することにより、プローブの先端が特定の化学的或いは電気化学的方法に関与することができる。該先端は次いで、ナノメートル規模の表面または物体の化学的改変用剤として作用する。この化学的改変の様式は、プローブ先端及びその載架機構の集合的作用により制御される。

精密かつ再現可能に化学部分を好ましいカーボンナノチューブプローブ構造物の先端に共有結合的に結合させる能力により、強力なナノ組立技術をもたらす別の形の表面との化学的相互作用が容易となる。(10, 10) ひじかけいす型カーボンナノチューブは、その先端で、放射状の二重結合付加化学用の反応座とともに単一五角形を有する。プローブ（またはプローブ配列）を反応性媒体、好ましくは溶液に浸漬することにより、触媒として作用する化学的部分をナノチューブの先端に付加することができる。この部分は触媒自体であるか（例えば、酵素）、或いは触媒部分である第2の部分で第2の工程で付加される部分に対し親和性を有する結合部分（例えば、補酵素）である。好ましい系は、プローブ先端を含む触媒、基体表面及び基体を流れる反応試薬が接触するようになるときだけ化学反応生成物を創出するものである。触媒反応生成物により形成される要素は、プロ

ーブ先端と基体の表面との断続的或いは連続的触媒により分離した或いは連続した位置にある。複合ナノ構造体は、異なるプローブ/試薬系でもって上記プローブ/表面反応工程を逐時行い、ナノ組立装置の異なる形態の要素を付着させることにより築き上げられる。反応生成物要素が実際に表面上に形成されたことの確認は、反応完了時に形成されるりん光マーカーの使用により達成される。この方式により異なる形状及び組織の要素と同様に極細線を有する複合構造体を作製することができる。形状または装置構造を形成する反応生成物は生体分子であってもよく、自然の生体系の機能を構造するナノ規模の生体構造体の組立てを容易に

する。

付着治療用部分を有するナノチューブプローブまたはプローブ配列もまた細胞に基づく治療に使用することができ、これらの治療用部分をそれが必要とされる細胞へ直接注入する。結合部分の脱着は、例えば電圧パルスまたは他の結合不安定化信号により行うことができる。本発明のナノチューブプローブはまた、プローブ先端に付着した遺伝物質（すなわち、DNA）を（例えば胎児の発育中に）同様の注入技術で細胞中に引き渡すために用いられる。

STMの先端に載架したナノチューブはまた、電子遷移により誘導される脱着（DIET）においても用いられる。STMの先端からの電界放出電子は水素脱着をもたらすために用いられ、ナノメーター及び原子規模でナノリソグラフィ及び物質改変等の用途を生み出す。

ナノチューブに装着したSTM先端はまた、化学的に補助された電界蒸発/脱着（CAFE）に用いられる。ナノチューブの正確さが表面の特定の位置に近づき強い化学結合を切断し、一つの原子または原子の塊をナノチューブに移し、別の位置で原子を再び付着させる能力を提供する。他の相互作用もまた可能である。

ナノチューブはまたナノ装置を組立てるために走査プローブ顕微鏡（SPM）とともに用いられる。ナノチューブをSPMの先端に装着させることにより基体の高度に局部的に高められた酸化を達成することができ、これは自己独立性の珪素ナノ針金を創造するための腐食マークとして用いられる。更に該ナノ針金を加工することにより他の閉じ込め構造体を作製することが出来る。

マニプレーター或いは“ナノ道具(nanotools)”も本発明の装置により具体化される。一つ以上のナノチューブの先端の運動を通し、ナノメーター次元の物体を把握し、移動する“ナノ鉗子(nanoforceps)”を創造することができる。この応用においては、プローブ端部を特定の化学的誘導体化を行うことにより先端の把持作用を強め、改変または化学的特異性とすることができる。電気的または電気化学的作用を通して、先端は物体を腐食しナノメーター規模で電子または分子を制御された形状に移動することができ、形状製作に役立つ形状で行うことが

できる物体或いは他のナノ規模物体の化学的改変を行うことができる。個々の構造体を一原子一原子また一分子一分子ベースで直接組立てることが本発明において開示されたナノプローブの使用により可能である。これらの“ナノ道具”は他のナノ物体を操作するために用いられ、またMEMS(マイクロエレクトロメカニカルシステム)の加工に用いられる。

次のセクションで本発明の装置に使用されるカーボンナノチューブの作製についての詳細が提供される。

カーボンナノチューブ

フラーレンは全体的に六角形及び五角形に配列された sp^2 -混成軌道の炭素から成る。フラーレン(例えば C_{60})は最初に気化炭素の縮合により作り出された閉球状ケージと同定された。

フラーレン管は気化炭素から球状フラーレンを調製する炭素アーク法において陰極に炭素堆積物として作り出される。フラーレン管は一端または両端で末端キャップで閉じられているか或いは開放されている。エベッセン等(Ebbessen et. al.) (エベッセン I) (Ebbessen I) “カーボンナノチューブの大規模合成” (“Large-Scale Synthesis Of Carbon Nanotubes”、ネイチャー(Nature)、358巻、220頁(1992年7月16日)及びエベッセン等(Ebbessen et. al.)、(エベッセン II) (Ebbessen II)、“カーボンナノチューブ” (“Carbon Nanotubes”)、アニュアル レヴュウ オブ マテリアル サイエンス (Annual Review of Material Science)、24巻、235頁(1994)。このような管は本明細書においてはカーボンナノチューブとして言及されている。これらの方法により作製されたカーボンナノチューブの多くは、多壁ナノチューブ、すなわち同軸円筒に似たカーボンナノチューブであった。7つまでの壁を有するカーボン

ナノチューブは先行文献に記載されている。エベッセン II (Ebbessen II)、飯島等(Iijima et. al.) “黒鉛状炭素の螺旋マイクロ細管” (Helical Microtubules Of Graphitic Carbon)、ネイチャー(Nature)、354巻、56頁(1991年1月7日)。

単一壁カーボンナノチューブは、アーク放電装置の陽極から炭素及び少量%の

第VIII族遷移金属を同時に蒸発させることによるフラーレン製造に使用した直流アーク放電装置で作製した。飯島(Iijima et.al.)、"1 nm直径の単一外殻カーボンナノチューブ" ("Single-Shell Carbon Nanotubes of 1 nm Diameter")、ネイチャー(Nature)、363巻、603頁(1993)；ベスーン等(Bethune et.al.)、"単一原子層壁を有するカーボンナノチューブのコバルト触媒成長" ("Cobalt Catalyzed Growth of Carbon Nanotubes with Single Atomic Layer Walls")、ネイチャー(Nature)、63巻、605頁(1993)；アジェイアン等(Ajayan)、"コバルト触媒単一外殻カーボンナノチューブ合成中の成長形態学" ("Growth Morphologies During Cobalt Catalyzed Single-Shell Carbon Nanotube Synthesis")、ケム.フィジ.レット(Chem. Phys. Lett.)、215巻、509頁(1993)；ゾー等(Zhou et.al.)、"Y C₂粒子からの半径方向成長単一壁カーボンナノチューブ" ("Single-Walled Carbon Nanotubes Growing Radially From YC₂ Particles")、アプル.フィジ.レット(Phys. Rev. Lett.)、65巻、1593頁(1994)；セラフィン等(Seraphin et.al.)、"単一壁管及びナノ結晶の炭素クラスター" ("Single Walled Tubes and Encapsulation of Nanocrystals Into Carbon Clusters")、エレクトロケム.ソ(Electrochem. Soc.)、142巻、290頁(1995)；斉藤等(Saito et.al.)、"金属及びカーバイドを閉じ込める炭素ナノカプセル" ("Carbon Nanocapsules Encaging Metals and Carbides")、ジー.フィジ.ケム.ソリッド(J. Phys. Chem. Solids)、54巻、1849頁(1993)；斉藤等(Saito et.al.)、"蒸発源近傍で縮合した小粒子の形成を経由する単一壁カーボンナノチューブの押し出し" ("Extrusion of Single-Wall Carbon Nanotubes Via Formation of Small Particles Condensed Near an Evaporation Source")、ケム.フィジ.レット(Chem. Phys. Lett.)、236巻、419頁(1995)。このような遷移金属の混合物を使用することにより、

アーク放電装置で単一壁カーボンナノチューブの収率が有意に増加可能であることも知られている。ランベール等(Lambert et.al.) "単一外殻カーボンナノチューブの単離に関する改良条件" ("Improving Conditions Toward Isolating Sin-

gle-Shell Carbon Nanotubes”）、ケム.フィジ.レット(Chem. Phys. Lett.)、26巻、364頁(1994)参照。

単一壁ナノチューブの改良された製造法は、米国合衆国特許出願番号第081687,665号、名称“単一壁カーボンナノチューブの網”に記載されており、そのまま本明細書に参考として包含される。この方法は、とりわけ遷移金属原子、好ましくはニッケル、コバルト、またはその混合物でドーピングした黒鉛基体のレーザー気化を用い、単一壁カーボンナノチューブを少なくとも50%の縮合炭素収率で製造するものである。この方法で製造された単一壁ナノチューブは、三角格子でファンデルワールスカで結合され、平行に並んだ10乃至100の単一壁炭素の“網”と呼ばれるクラスタとして形成される傾向がある。

単一壁管状のフラーレンは、二重指数(n, m) (ここで n, m は六角形“きつ甲金網”型、黒鉛の単一細長片の切断方法を表す整数)により互いに区別され、該単一細長片を円筒表面に巻き付け、端部を封止するとき完全な管となる。この二つの指数が同一($m=n$)であるときは、得られる管は“ひじかけいす($arm-chair$)型”或いは(n, n)型といわれる。というのは、管を管軸に対して垂直に切断すると六角形の側面のみが覆われ、管端部の周辺のその形状が n 回繰返されたひじかけいすの腕状部と座面に似ているからである。ひじかけいす型管は、金属であって、非常に高度の電気及び熱伝導性であるため、単一壁カーボンナノチューブの一つの好ましい形態である。更に、全ての単一壁ナノチューブは非常に高度の引張り強度を有する。

単一壁ナノチューブの精製

単一壁カーボンナノチューブを含む混合物を作製する典型的な方法によって得られる生成物は、非晶性炭素、黒鉛、金属化合物(例えば、酸化物)、球状フラーレン、触媒粒子(しばしば炭素またはフラーレンで被覆されている)及び多分多壁カーボンナノチューブ等の析出層を含有することができるところのからんだフェルトである。単一壁ナノチューブは本質的に平行なナノチューブの“網”ま

たは束として凝集していてもよい。

単一壁ナノチューブを高い比率で含有する物質を本明細書に記載されているご

とくに精製すると、得られる調製物は単一壁に富み、その結果単一壁は実質的に他の物質を含まなくなる。特に、単一ナノチューブは精製調製物の少なくとも80%、好ましくは少なくとも90%、より好ましくは少なくとも95%そして最も好ましくは99%を越えるものとなる。

一つの好ましい精製方法は、非晶質炭素析出層及び他の汚染物質を除去するために酸化条件下で単一壁ナノチューブ含有フェルトを加熱することを含む。この精製手法の好ましい一つの態様において、該フェルトは硝酸、過酸化水素と硫酸との混合物、過マンガン酸カリ等の無機酸化剤の水溶液中で加熱される。好ましくは、単一壁ナノチューブ含有フェルトは、非晶質炭素析出層を実用時間の枠内でエッチングして除去するには充分であるが単一壁カーボンナノチューブ物質を有意の程度にエッチングする程は高くない濃度の酸化性の酸水溶液中で還流される。2.0乃至2.6 Mの濃度の硝酸が適切であることがわかった。大気圧下でのこのような水溶液の還流温度は約101乃至102℃である。

好ましい方法において、該ナノチューブ含有フェルトは、2.6 Mの濃度の硝酸溶液中で還流される。精製されたナノチューブは、例えば、ミリポア型エルエス (Millipore Type LS) のごとき孔径5ミクロンのテフロンフィルターを通す濾過により該酸化剤から回収される。好ましくは、該濾過に続いて同一濃度の新しい硝酸溶液中で第2の還流を24時間行う。

酸性酸化条件下での還流によりナノチューブのいくつかの、またはナノチューブの汚染物質のエステル化が起こる。この汚染エステル物質は、例えばメタノール中の飽和水酸化ナトリウム溶液を用い温室で12時間けん化を行うことにより除去することができる。酸化性酸処理で生成されるいかなるエステル様重合体であってもそのけん化に適した他の条件は当業者には容易に明らかであろう。ナノチューブ調製物は、典型的にはけん化後中和される。好ましい中和は、6 M塩酸水溶液中でナノチューブを12時間還流することであることがわかったが、他の好ましい条件は熟練者には明らかであろう。

酸化及び場合によってけん化及び中和後、精製されたナノチューブは、好まし

くは単一壁ナノチューブの綱または束でできた精製された繊維の薄いマット[以

下“バッキ紙(bucky paper)”という。]の形体で沈降または濾過により集められる。代表的な例として、精製中和されたナノチューブを孔径5ミクロンのテフロン膜で濾過することにより厚さ約100ミクロンの精製ナノチューブが得られた。該バッキ紙形ナノチューブは種々の長さを持ち、10²までの個々の、或いは単一壁ナノチューブの束または綱、または個々の単一壁ナノチューブと種々の厚さを持つ綱との混合物より成る。代わりにバッキ紙は、以下に記載されるごとく分別により、長さまたは直径及び/又は分子構造において均質なナノチューブで構成されたものとすることもできる。

精製されたナノチューブまたはバッキ紙は最後に、例えば水素ガス雰囲気中850℃で焼付けることにより乾燥され、乾燥、精製ナノチューブ調製物となる。

米国合衆国特許出願番号第08/687,655号の2レーザー方法により製造されたレーザー製造単一壁ナノチューブ物質は、2.6M硝酸水溶液中、一回溶媒を変えて還流させ、次いでエチルアルコールの飽和水酸化ナトリウム中室温で12時間の超音波処理を行い、引き続き6M塩化水素水溶液で12時間還流して中和しそして水性媒体を除去した後、一気圧の水素ガス中(1"直径の石英管中1乃至10 sccmの流量) 850℃の水素ガス雰囲気下で2時間焼付けて得られたもので、TEM、SEM及びラマン分光による詳細な検査により、純度が99%を超えるもので、おもな不純物はわずかな炭素封入Ni/Co粒子であった(図7A、図7B及び図7C参照)。

他の実施態様においては、やや塩基性の溶液(例えば、約8~12のpH)もケン化工程に使用することができる。2.6MのHNO₃中での初期洗浄により、原料中の非晶質炭素が種々のサイズの結合した多環式化合物[例えば、フルビン酸やフミン酸、ならびに周縁に種々の官能基(特にカルボン酸基)を有するより大きな多環式芳香族化合物]に転化される。塩基溶液が多環式化合物のほとんどをイオン化し、これによって多環式化合物の水溶液への溶解性を高めている。好ましいプロセスにおいては、ナノチューブ含有フェルトを2~5MのHNO₃中にて約110~125℃で6~15時間還流する。精製したナノチューブを濾過し、3ミクロンの孔サイズのTSTPイソパワー濾過器(Isopore filter)上で10mMのN

aOH溶液で洗浄する。次いで濾過したナノチューブを、S/N（硫酸/硝酸）溶液中60℃で30分攪拌することによってポリッシングする。好ましい実施態様においては、これは、濃硫酸と濃硝酸の3:1容量比混合物である。この工程により、硝酸処理時に生成される残留物質の本質的に全てがチューブから取り除かれる。

ポリッシングが完了したら、水で4倍に希釈し、3ミクロンの孔サイズのTSTPイソパワー濾過器によりナノチューブを再び濾過する。10mMのNaOH溶液でナノチューブを再び洗浄する。最後に、ナノチューブを水中に貯蔵する。ナノチューブを乾燥させると、再懸濁させるのが困難になるからである。

単一壁カーボンナノチューブの切断

従来法によって製造される単一壁カーボンナノチューブはかなり長くて絡み合っているため、これらを精製したり又は処理したりするのが非常に困難である。単一壁カーボンナノチューブは、もはや絡み合うことがなく、また開放端がアニールされて閉じられる程度の十分な短さに切断することができる。これらの短くして閉じられたチューブ状炭素分子は、DNAまたはサイズポリマー(size polymers)を分類するのに使用される方法と類似の方法を使用して極めて容易に精製・分類することができる。

短いカーボンナノチューブ分子の均一個体群(homogeneous populations)の作製は、分別後にナノチューブ片を切断およびアニール(リクローズ)することによって達成することができる。切断・アニールプロセスは、精製されたナノチューブバッキーペーパー(nanotube bucky paper)に対しても、ナノチューブの精製前のフェルトに対しても、あるいは単一壁ナノチューブを含有するいかなる物質に対しても行うことができる。フェルトに対して切断・アニールプロセスを施す場合は、そのあとに酸化精製および必要に応じてケン化を行って非晶質炭素を除去するのが好ましい。切断プロセスに対する出発物質は、他の物質を実質的に含有しない精製された単一壁ナノチューブであるのが好ましい。

短いナノチューブ片を、意図する用途での使用を容易にするような範囲の長さから選ばれる長さに切断することができる。長さは、チューブの直径より若干大きい長さからチューブの直径の最大約1,000倍までの長さであってよい。典型的なチューブ状分子の長さは、約5~1,000ナノメートルの範囲またはそれ以上で

ある。テンプレートアレイ (template arrays) を下記のようなSWNTの炭素繊維の成長に際して有用にするためには、約50～500nmの長さが好ましい。

残りのピースの構造に実質的に影響を及ぼすことなくナノチューブ分子の所望の長さを達成するようないかなる切断法も使用することができる。好ましい切断法は、高質量のイオンによる照射を使用する切断法である。この方法では、例えばサイクロトロンからの約0.1～10ギガーエレクトロンボルトというエネルギーの高速イオンビームにてサンプルを処理する。適切な高質量イオンとしては、例えばビスマス、金、およびウラン等の約150AMUを越えるイオンが挙げられる。

均一な長さを有する個々の単一壁ナノチューブ分子の個体群は、不均一なバッキーペーパーからスタートし、金 (Au^{+33}) の高速イオンビームを使用してペーパー中にてナノチューブを切断することにより製造するのが好ましい。典型的な手順においては、バッキーペーパー (約100ミクロン厚さ) を 1 cm^2 当たり約 10^{12} 個の高速イオンにさらし、これによってペーパー中にかなりの損傷を受けたナノチューブが生成される (平均すると、ナノチューブの長さに沿って100ナノメートルごとに)。高速イオンは、直径10～100nmの“弾丸孔”がサンプルを貫通するのと類似の態様でバッキーペーパーに損傷をつくり出す。次いで、イオンによる損傷が発生した箇所にてチューブをヒートシールすることによって、損傷を受けたナノチューブをアニール (クローズ) することができる。これらのフラックスレベルにおいては、生成される短いチューブ状分子は、切断サイズのランダムな分布を有しており、このとき長さのピークは約100nmである。適切なアニール条件は、フラーレン技術 (fullerene art) においてよく知られている (例えば、チューブを真空または不活性ガス中1200℃で1時間ベーキングする)。

SWNTはさらに、製造時に欠陥生成原子 (defect-producing atoms) をSWNTの構造中に意図的に組み込むことによって、より短いチューブ状分子に切断することができる。SWNTをより小さなピースに切断するために、これらの欠陥を化学的に (例えば酸化による攻撃で) つくり出すことができる。例えば、最初の炭素蒸気源において1000個の炭素原子ごとに1個のホウ素原子を導入することにより、化学的攻撃に対して弱い箇所がビルトインされた状態のSWNTが

得られる。

切断は、SWNTを適切な媒体（例えば、液体炭化水素や溶融炭化水素）中に懸濁して得られる懸濁液を超音波処理することによって達成することができる。このような好ましい液体の1つは1,2-ジクロロエタンである。適切なアコースティックエネルギーを生成するいかなる装置も使用することができる。このような装置の1つは、コールーパーマー社（Cole-Parmer Inc.）製造のコンパクト・クリーナー（ワン・ピント）〔Compact Cleaner (One Pint)〕である。このモデルは40KHzで作動し、20Wの出力を有する。超音波処理による切断法は、十分なエネルギー入力にて、そして最初の懸濁液中に存在するチューブ、ロープ、またはケーブルの長さを実質的に短くするに足る時間にわたって継続しなければならない。一般には、出発物質の特性および所望する長さ減少の程度に応じて、約10分～約24時間という時間を適用することができる。

他の実施態様においては、超音波処理を使用して、気泡の崩壊にて生成される高温高圧（約5000℃および約1000気圧）によって、あるいは音響化学により生成されるラジカルの攻撃によって、ロープ長さに沿って欠陥をつくり出すことができる。これらの欠陥がS/Nによって攻撃されてナノチューブが清浄に切断され、さらなる損傷と切断のためにチューブの下側が暴露される。好ましいプロセスにおいては、40～45℃のS/N中にて24時間攪拌しながら、ナノチューブを浴中にて超音波処理する。次いでナノチューブを、超音波処理せずに40～45℃のS/N中にて2時間攪拌する。これは、さらなる欠陥をつくり出すことなく、超音波処理によってつくり出された全ての欠陥をS/Nを使用して攻撃することである。ナノチューブを水で4倍に希釈し、次いで0.1ミクロンの孔サイズのVCTP濾過器を使用して濾過する。ナノチューブを濾過し、VCTP濾過器上にて10mMのNaOH溶液で洗浄する。ナノチューブをS/N溶液中にて70℃で30分攪拌することによってナノチューブをポリッシングする。ポリッシングしたナノチューブを水で4倍に希釈し、0.1ミクロンの孔サイズのVCTP濾過器を使用して濾過し、0.1ミクロンの孔サイズのVCTP濾過器上で10mMのNaOHで洗浄し、そして水中に貯蔵する。

酸化エッチング（例えば濃硝酸による）を使用して、SWNTをより短い長さ

に切断することもできる。例えば、SWNT物質を濃硝酸中で数時間～1日又は2日間にわたって還流すると、かなり短いSWNTが得られる。このメカニズムによる切断速度は、チューブのらせん性の程度に依存する。この事実、タイプ〔すなわち、 $(n,n) \sim (m,n)$ 〕によるチューブの分離を容易にするのに利用することができる。

他の実施態様においては、電子ビーム切断装置を公知の仕方を使用してSWNTを切断することができる。ナノチューブはさらに、プラズマアークを使用することによっても切断することができる。前記切断法を組み合わせたものも使用することができる。

単一壁ナノチューブの均一個体群は、不均一ナノチューブ個体群をアニール後に分別することによって製造することができる。アニールしたナノチューブは、分別のために洗剤水溶液または有機溶媒中に分配することができる。チューブは、ベンゼン、トルエン、キシレン、または熔融ナフタレン中での超音波処理によって分配するのが好ましい。この手順の主たる機能は、ファンデルワールス力によってロープまたはマットの形態で保持されているナノチューブを分離することにある。個々のナノチューブに分離した後、よく知られている分別法（例えば、DNA分別法やポリマー分別法など）を使用することによって、ナノチューブをサイズにより分別することができる。分別はさらに、特に開放端がサイズまたはタイプによって分別を容易にする置換基（カルボキシやヒドロキシなど）を有している場合は、アニール前のチューブに対して行うこともできる。これとは別に、閉じたチューブを開き、このような置換基をもたせるよう誘導体化することもできる。閉じたチューブはさらに、例えば可溶化部分を末端キャップに加えることによって分別が容易になるよう誘導体化することもできる。

電気泳動はSWNT分子の分別に極めて適した方法の1つである。なぜなら、SWNT分子は簡単に負に帯電しうるからである。タイプによってナノチューブを分離するためには、異なった構造タイプ（例えば、アームチェアやシグザグ）を有するSWNTの異なった分極特性と電気的特性を利用することも可能である。タイプによる分離はさらに、あるタイプの構造に対して優先的に結合する成分とSWNT分子との混合物を誘導体化することによっても容易にすることができる。

典型的な実施例においては、バッキーペーパーの100ミクロン厚さのマット（硝酸中で48時間還流することにより精製したナノチューブで製造）を、Texas A & M Superconducting Cyclotron Facilityにおいて2 GeVビームの金 (Au^{+33}) イオンに100分暴露した(最大 10^{12} イオン/ cm^2 までの正味フラックス)。照射されたペーパーを減圧にて1200°Cで1時間ベーキングして“弾丸孔”にてチューブをシールし、次いで超音波処理しながらトルエン中に分散させた。このようにして得られたチューブ状分子を、SEM、AFM、およびTEMによって調べた。

ここで説明している手順は、長軸に平行な2つの端部において巻き上げられ結びつけられた実質的に欠陥を含まないグラフェン (graphene) (六辺形が結びついた形の炭素) シートから円柱状部分が形成される、という単一壁ナノチューブであるチューブ状分子を生成する。このナノチューブは、円柱体の一方の端部にフラーレンキャップ (例えば半球体) を、そして他方の端部に類似のフラーレンキャップを有することができる。一方の端部がオープンであっても、両方の端部がオープンであってもよい。本明細書に説明のように製造すると、これらのSWNT分子は非晶質炭素を実質的に含まない。これらの精製ナノチューブは、全く新しい種類の有用なチューブ状分子である。

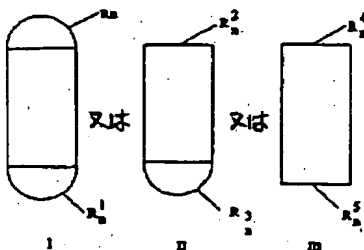
一般に、これら分子の長さ、直径、およびらせん性は、いかなる所望の値にも制御することができる。好ましい長さは最大 10^6 個の六辺形であり、好ましい直径は約5～50個の六辺形円周であり、好ましいらせん角度は $0\sim 30^\circ$ である。

チューブ状分子は、主としてアーム・チェアー (n,n) 配置のナノチューブ (米国特許出願第08/687,665号に記載の方法にしたがって生成される物質を精製することによって得られる) を切断し、そしてアニールすることによって製造するのが好ましい。本明細書に記載の手順にしたがって精製されたこれらの (n,n) 炭素分子は、初めての真に“金属性の分子 (metallic molecules)” であると言える。これらの金属性炭素分子は、走査プローブ顕微鏡法のためのプローブ [例えば、走査トンネル顕微鏡 (STM) や原子間力顕微鏡 (AFM) において使用される] として有用である。

カーボンナノチューブの誘導体化

前述のようにして生成されるチューブ状炭素分子（多壁体も含む）は、それらの端部にて化学的に誘導体化することができる〔ヘミフラーレンドーム（a hemi-fullerene dome）を使用して開放状態でも閉じた状態でも行うことができる〕。フラーレンキャップ構造での誘導体化は、これら構造体のよく知られている反応性によって促進される。「“The Chemistry of Fullerene”, R.Taylor ed., Vol.4 of the advanced Series in Fullerenes, World Scientific Publishers, Singapore, 1995」;および「A.Hirsch, "The Chemistry of the Fullerenes", T.hime, 1994」;を参照のこと。これとは別に、単一壁ナノチューブのフラーレンキャップは、チューブを開くのに充分であるが、再びチューブの奥へはエッチングを起こさないような酸化性条件（例えば、硝酸または $O_2/C O_2$ による）に短時間暴露することによって、チューブの一方の端部または両方の端部にて除去することができる。

一般には、このような分子の構造は以下のように表わすことができる。



このとき



は、約 $10^2 \sim 10^6$ 個の炭素原子を有していて、約 $5 \sim 1000\text{nm}$ の、好ましくは約 $5 \sim 500\text{nm}$ の長さを有する、実質的に欠陥のない円柱状グラフェンシート（必要に応じて非炭素原子をドーピングしてもよい）であり；



は、円柱状グラフェンシートに完全に適合し、少なくとも6個の五辺形と残りの六辺形を有し、そして典型的には少なくとも約30個の炭素原子を有するフラレーンキャップであり；

n は、0～30の、好ましくは0～12の数であり；そして

R 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、および R^5 は、水素；アルキル、アシル、アリール、アラルキル、ハロゲン；置換もしくは非置換チオール；非置換もしくは置換アミノ；ヒドロキシ； OR' （式中、 R' は、水素、アルキル、アシル、アリール、アラルキル、非置換もしくは置換アミノ；置換もしくは非置換チオール；およびハロゲン；からなる群から選ばれる）；および必要に応じて1つ以上のヘテロ原子が介在し、必要に応じて1つ以上の $=O$ もしくは $=S$ 、ヒドロキシ、アミノアルキル基、アミノ酸、または2～8個のアミノ酸を含むペプチドで置換された直鎖状炭素鎖または環式炭素鎖；からなる群から独立的に選ばれる。

本明細書においては下記の定義を使用する。

本明細書で使用している“アルキル”は直鎖および枝分かれ鎖の基を含み、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、 t -ブチル、イソブチル、ペンチル、ヘキシル、イソヘキシル、ヘプチル、4,4-ジメチルペンチル、オクチル、2,2,4-トリメチルペンチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、およびこれらの基の種々の枝分かれ鎖異性体などがある。鎖は、直鎖であっても、環式であっても、飽和であっても、あるいは不飽和（例えば、二重結合や三重結合を含む）であってもよい。アルキル鎖は、例えば1つ以上のハロゲン、酸素、ヒドロキシ、シリル、アミノ、または他の許容しうる置換基で介在されていても、あるいは置換されていてもよい。

本明細書で使用している“アシル”は、式 $-COR$ （式中、 R は、例えばアルキル、アリール、アラルキル、ハロゲン；置換もしくは非置換チオール；非置換もしくは置換アミノ、非置換もしくは置換酸素、ヒドロキシ、または水素等の適切な置換基である）で示されるカルボニル基を表わしている。

本明細書で使用している“アリール”は、環部分に6～14個の炭素原子を含有する単環式、二環式、または三環式の芳香族基を表わしていて、例えばフェニ

ル、ナフチル、置換フェニル、または置換ナフチルなどがあり、このときフェニルまたはナフチル上の置換基は、例えばC₁₋₁₄ アルキル、ハロゲン、C₁₋₁₄ アルコキシ、ヒドロキシ、またはニトロである。

本明細書で使用している“アラルキル”は、アリアル置換基を有する上記アルキル基（例えばベンジル、p-ニトロベンジル、フェニルエチル、ジフェニルエチル、およびトリフェニルエチルなど）を表わしている。

本明細書で使用している“芳香環または非芳香環”は、1つ以上のヘテロ原子（例えばO、S、SO、SO₂、およびN）が介在しているか又は介在していない5～8員の芳香環および非芳香環を含み、非置換であっても、例えばハロゲン、アルキル、アシル、ヒドロキシ、アリアル、およびアミノで置換されているもよく、このとき前記のヘテロ原子と置換基が、例えばアルキル、アシル、アリアル、またはアラルキルでさらに置換されているもよい。

本明細書で使用している“直鎖または環式”は、例えば、必要に応じて芳香環または非芳香環が介在しているもよい線状鎖を含む。環式鎖は、例えば、環の前または後に位置する炭素鎖と連結しているもよい芳香環または非芳香環を含む。

本明細書で使用している“置換アミノ”は、1つ以上の置換基（例えばアルキル、アシル、アリアル、アラルキル、ヒドロキシ、および水素）で置換されているもよいアミノを表わしている。

本明細書で使用している“置換チオール”は、1つ以上の置換基（例えばアルキル、アシル、アリアル、アラルキル、ヒドロキシ、および水素）で置換されているもよいチオールを表わしている。

一般には、開放端は最大約20個までの置換基を含むことができ、閉鎖端は最大約30個までの置換基を含むことができる。立体障害の点から、端部1つ当たり最大約12個までの置換基を使用するのが好ましい。

本発明のSWNT分子は、上記のような外部的な誘導体化のほかに、内部面的に(endohedrally)、すなわち内部面フラレン技術(endohedral fullerene art)においてよく知られているように、構造内部に1種以上の金属原子を組み込むことによって変性させることができる。C₆₀ バッキーボールが外部場もしくは外力の影響下にてSWNT分子の内部で前後に動くときに分子スイッチングが

可能となるよう、構造体（例えばC₆₀）に結合しない1種以上のより小さな分子をSWNT分子に“組み込む(load)”こともできる。

内部面チューブ状炭素分子を得るために、内部化学種（internal species）（例えば、金属原子やバッキーボール分子）は、SWNT形成プロセス時に導入してもよいし、あるいはチューブ状分子の製造後に加えてもよい。SWNT物質を形成させるために気化される炭素源中への金属の導入は、内部面メタロフラーレンを製造するための従来技術の手順にしたがって行われる。バッキーボール（すなわち、回転楕円状のフラーレン分子）は、上記の酸化エッチングを使用してチューブの一方または両方の末端キャップを取り除くことによって、そしてC₆₀ またはC₇₀ を含有する蒸気の下にて混合物を平衡化時間（例えば約12～36時間）にわたって加熱する（例えば約500～約600℃）ことにより過剰のバッキーボール分子（例えばC₆₀ やC₇₀）を付加させることによって、本発明のチューブ状炭素分子中に組み込むのが好ましい。この処理時に、相当な割合（例えば、数10分の1%～最大約50%、あるいはそれ以上）のチューブがバッキーボール分子を捕捉する。チューブとボールの相対的な形状を選択することによって、このプロセスを容易にすることができる。例えば、C₆₀ とC₇₀ は、(10,10) SWNT (I.D. ≒ 1nm) から切断されたチューブ状炭素分子中に極めてよく適合する。組み込み工程の後、減圧下で約1100℃に加熱することによって、バッキーボール分子を含んでいるチューブを閉じる（アニールしてシャットする）ことができる。バッキーボールの封入は、顕微鏡法によって（例えばTEMによって）確認することができる。

内部的に組み込まれたチューブ状炭素分子は、組み込まれたチューブ状分子中に導入された新しい特性（例えば、金属原子がチューブに磁気的特性すなわち常磁性を付与する場合、あるいはバッキーボールがチューブに特別の質量を付与する場合）を利用することによって、空のチューブおよび残りの組み込み用物質から分離することができる。これらの特性や他の特性に基づいた分離法および精製法は、当業者には周知のことであろう。

C₆₀ やC₇₀ のようなフラーレン分子は、チューブが、その外側において得られるより安定なエネルギー配置をもった環境を与える、という電子的な考え方(例

えばファンデルワールス相互作用によって)から、適切に選択されたチューブ状分子の内部に留まるであろう〔例えば、(10,10) SWNTを基準として1つ〕。

単一壁カーボンナノチューブの分子配列体 (molecular arrays)

SWNT分子の均一な個体群に対する特に興味ある応用は、個々のナノチューブの配向に対して実質的に垂直な方向に伸びている単層を形成させるために、実質的に平行な配向にて凝集 (例えばファンデルワールス力によって) している単一壁ナノチューブで構成された実質的に二次元の配列体を生成させることである。このような単層配列体は、“自己集成された単層 (self-assembled monolayers)” (SAM) またはラングミュア-プロジェット膜 (Hirsch, pp.75-76を参照) を使用する従来の手法によって形成させることができる。このような分子配列体が図8に概略的に示されている。この図面において、ナノチューブ802は、反応性被膜806 (例えば金) を有する支持体804に結合されている。

SAMは通常、金属〔例えば、金、水銀、又はITO(インジウム-錫-酸化物)〕であってもよい支持体上に造られる。興味ある分子 (ここではSWNT分子) が、連結部分〔例えば、 $-S-$ 、 $-S-(CH_2)_n-NH-$ 、又は $-SiO_3(CH_2)_3NH-$ など〕を介して支持体に結合 (通常は共有結合的に) している。反応性の自己集成体をもたらすために、連結部分を最初に支持体層に結合させることも、あるいは最初にSWNT分子に結合 (開放端または閉鎖端にて) させることもできる。ラングミュア-プロジェット膜が、2つの相〔例えば、炭化水素 (例えばベンゼンやトルエン) と水〕の間の界面に形成される。膜中の配向は、対向する端部に親水性部分と親油性部分を有する分子または連結体を使用することによって達成される。

SWNT分子配列体の配置は、意図する用途に応じて均一であっても不均一であってもよい。同じタイプと構造をもつSWNT分子を使用すると、図8に示すタイプの均一アレイが得られる。異なったSWNT分子を使用することによって、ランダムな不均一構造物または順序づけられた不均一構造物を生成させることができる。順序づけられた不均一配列体の例が図9に示されており、このときチューブ902は (n,n) すなわち構造が金属性であり、またチューブ904は (m,n) すなわち構造が絶縁性である。この配置構成は、反応性支持体のあらかじめマス

クしておいたエリアを取り除いた後に、逐次的な反応を施すことによって達成することができる。

本発明のSWNT分子配列体の1つの好ましい用途は、下記のように、単一壁カーボンナノチューブの炭素繊維が成長するための“シード”またはテンプレートを提供することである。このテンプレートの使用は、炭素繊維の成長時において、供給原料にさらされるナノチューブの生きた（オープン）端部を保持するのに特に有用である。本発明のテンプレート配列体は、最初の支持体上に形成されたままでも使用することもできるし、最初の支持体から開裂して支持体なしでも使用することもできるし（ファンデルワールス力が一緒に保持する）、あるいは繊維の成長条件により適した別の支持体に移行させることもできる。

SWNT分子配列体を、下記のような巨視的炭素繊維を成長させるためのシードもしくはテンプレートとして使用する場合、配列体は実質的に二次元の配列体として形成される必要はない。その上側表面において二次元の配列体を与えるいかなる形の配列体も使用することができる。好ましい実施態様においては、テンプレート分子配列体は処理可能な長さの炭素繊維（後述）である。

適切なテンプレート分子配列体を形成させるための他の方法は、精製したバッキーペーパーを出発物質として使用することを含む。バッキーペーパーの表面を酸化処理（例えば、約500℃にて $O_2/C O_2$ を使用して）すると、多くのチューブおよび／またはロープの端部がペーパーの表面から上に突き出る。こうして得られるバッキーペーパーを電界（例えば100V/cm²）中に配置すると、突き出ているチューブとロープがペーパーの表面に対して実質的に垂直の方向に整列する。これらのチューブがファンデルワールス力によって凝集して分子配列体が形成されやすくなる。

これとは別に、SWNTの分子配列体は、精製したバッキーペーパー出発物質を“コーミング(combining)”することによって作製することもできる。“コーミング”は、ナノチューブを整列させるために、鋭くて微細な先端〔例えば、走査力顕微鏡（scanning force microscope）（“SFM”）のキャンティレバー上のケイ素ピラミッド〕を使用することを含む。具体的に言えば、コーミングは、SFMの先端をシステムチックに浸漬し、ドラッグし、そしてバッキーペーパーの

部分から引き上げる、というプロセスである。バックキーペーパーの全セグメントは、例えば、(i) システムチックに浸漬し、ドラッグし、引き上げ、およびバックキーペーパーのセクションに沿ってSFM先端のほうに移動させることによって；(ii) 整列が完了するまで(i)のシーケンスを繰り返すことによって；そして(iii) 別の列に沿って先端を移して(i)と(ii)を繰り返すことによってコーミングすることができる。好ましいコーミング方法においては、当該バックキーペーパーのセクションをある特定の深さにて上記工程(i)～(iii)にしたがってコーミングし、次いで別の深さにてプロセス全体を繰り返す。例えば、 $10 \times 10 \mu\text{m}$ 正方形のバックキーペーパーにおいて $0.5 \mu\text{m}$ のスペーシングにて20本の線をひくことのできるリソグラフィー・スクリプトを書き、これを実行することができる。スクリプトは7回実行することができ、このとき深さは $0.5 \mu\text{m}$ の増分にて $0 \mu\text{m}$ から $3 \mu\text{m}$ まで変化する。

SWNT分子配列体からの炭素繊維の成長

本発明は、SWNT分子配列体から炭素繊維を所望の長さまで成長させる方法を提供する。実質的に平行なカーボンナノチューブの凝集体を含んだ炭素繊維は、適切なシード分子配列体を成長させる（伸ばす）ことにより本発明にしたがって製造することができる。好ましいSWNT分子配列体は、実質的に均一な長さを有するSWNT分子のSAMから前述のように製造される。この方法にしたがって成長させた繊維（ナノスケールのプローブやマニピュレーターを製造する際に有用である）の直径は、幾つか（ <10 ）のナノチューブから最大 10^3 個のナノチューブまでのいかなる値であってもよい。

成長プロセスにおける最初の工程は、分子配列体中のSWNTの成長端部を開くことである。これは、酸化処理を使用して前述のように行うことができる。次に、開放端のシード配列体に遷移金属触媒を加える。遷移金属触媒は、炭素含有供給原料（下記）の極めて易動性の炭素ラジカル（成長端にて再配列して好ましい六边形構造体になることができる）への転化を引き起こすいかなる遷移金属であってもよい。適切な物質としては、遷移金属、特に第VIII族の遷移金属があり、具体的には鉄(Fe)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、ルテニウム(Ru)、ロジウム(Rh)、パラジウム(Pd)、オスミウム(Os)、イリジウム

ム(Ir)、および白金(pt)などが挙げられる。ランタニド系列とアクチニド系列の金属およびモリブデンも使用することができる。好ましいのはFe、Ni、Co、およびこれらの混合物である。最も好ましいのはNiとCoの50/50混合物(重量基準)である。

触媒は、約10個の金属原子～最大約200個の金属原子(SWNT分子の直径に応じて変わる)を含有する金属クラスターとして、SWNT開放端部に存在しなければならない。反応は一般に、触媒金属クラスターが開放チューブの上に位置してして、2つ以上のチューブに橋かけしていない場合に最も効率的に進行する。好ましいのは、チューブの直径(例えば約0.7～1.5nm)の約0.5～1.0倍に等しい断面を有する金属クラスターである。

好ましいプロセスにおいては、真空付着法によって、分子配列体の開放チューブ端上にその場で触媒を形成させる。いかなる適切な装置(例えば、分子線エビタキシー(MBE)付着において使用される装置)も使用することができる。このようなデバイスの1つがクドセン・エフュージョン・ソース・エバポレーター(Kudsen Effusion Source Evaporator)である。チューブ端の近くで単にワイヤ(例えば、Ni/Coワイヤ、あるいは別個のNiワイヤとCoワイヤ)を融点未満の温度(ワイヤ表面から十分な原子が気化する温度、例えば約900～約1300℃)に加熱することによって、金属の十分な付着を果たすこともできる。付着は、あらかじめ脱気しておいて減圧にて行うのが好ましい。約 10^{-6} ～ 10^{-8} トルの減圧が適切である。気化温度は、金属触媒を気化させるだけの十分に高い温度でなければならない。好ましい実施態様のNi/Co触媒に対しては、通常は1500～2000℃の範囲の温度が適切である。この気化プロセスにおいては、典型的には金属を金属原子の単層として付着させる。約1～10枚の単層により必要な量の触媒が得られる。開放チューブ先端への遷移金属クラスターの付着は、触媒付着ゾーンにおける金属ターゲットのレーザー気化によって行うこともできる。

開放チューブ端における実際の触媒金属クラスターの形成は、金属原子が開放端を見つけだし、そしてクラスターに造り上げるのを可能にする十分な化学種易動性を与えるだけの十分に高い温度(しかしながら、チューブ端の閉鎖を起こす

ほど高くはない温度)にまでチューブ端を加熱することによって行われる。一般には、最高約500℃までの温度が適切である。1つの好ましい実施態様のNi/C触媒系に対しては、約400~500℃の範囲の温度が好ましい。

好ましい実施態様においては、その後の成長反応のための最適配置を確実にもたらすドッキング法によって触媒金属クラスターを開放チューブ端上に付着させる。この方法においては、金属原子を前述のように供給するが、条件は、還元性条件が得られるように変える(例えば、10ミリトルのH₂にて800℃で1~10分)。これらの条件によって、金属原子クラスターが反応性部位を求めて系を移行するようになる。還元性の加熱処理時において、触媒物質が最終的に開放チューブ端を見い出してそこに位置し、チューブをエッチングバックし始める。還元時間は、触媒粒子がナノチューブを見い出してナノチューブをエッチングバックし始めるのに十分な長い時間でなければならないが、チューブ全体を実質的にエッチングしてしまうほど長くする必要はない。上記の成長条件に変えることによって、エッチングバックプロセスが逆になる。この時点において、触媒粒子はチューブ端に対して配置されるのが最適である。なぜなら、触媒粒子はこれらの部位において触媒的に活性だからである(逆のプロセスになっているにもかかわらず)。

触媒は、成長条件下にて活性な形に転化する触媒前駆体(例えば、酸化物、塩、またはリガンドにより安定化された金属錯体など)の形で供給することもできる。例えば、遷移金属とアルキルアミン(第一級、第二級、または第三級アミン)との錯体を使用することができる。遷移金属酸化物とアルキルアミンとの類似の錯体も使用することができる。

別の実施態様においては、Daiらによる「“Single-Wall Nanotubes. Produced by Metal-Catalyzed Disproportionation of Carbon Monoxide”, Chem. Phys. Lett. 260(1996), 471-475」に記載のように、触媒を予備形成されたナノ粒子(すなわち、直径が数ナノメートルの粒子)として供給することができる。

本プロセスの次の工程においては、触媒が開放チューブ端上に付着した状態のSWNT分子配列体をチューブ成長(伸び広がり)条件にて処理する。このプロセスは、触媒を付着させたときの同じ装置を使用して行ってもよいし、あるいは

別の異なった装置を使用して行ってもよい。このプロセスを行うための装置は、最低でも、炭素含有原料の供給源および連続繊維の成長端を成長・アニール温度に保持するための手段（これによって、繊維金属触媒の作用の下に個々のナノチューブの成長端に炭素蒸気を加えることができる）を必要とする。装置は通常、炭素繊維を連続的に集めるための手段をさらに含む。本プロセスが、図10と図11に記載の装置に関して例示されている。

SWNT分子配列体を連続繊維に成長させるのに必要な炭素供給源を、入口1002を介してガスの形態にて反応器1000に供給する。ガス流れは、成長しつつある配列体1004の前面のほうに向けなければならない。ガス状の炭素含有供給原料は、いかなる炭化水素であっても、あるいは前記にて定義したようなアルキル化合物、アシル化合物、アリール化合物、およびアラルキル化合物を含めた炭化水素の混合物であってもよい。好ましいのは、1～7個の炭素原子を有する炭化水素である。特に好ましいのは、メタン、エタン、エチレン、アセチレン、アセトン、プロパン、およびプロピレンなどである。最も好ましいのはエチレンである。一酸化炭素も使用することができ、反応によっては一酸化炭素が好ましいことがある。CO供給原料を予備形成されたMoベースのナノ結晶と共に使用すると、その場形成された触媒クラスターの場合に提唱されているのとは異なった反応機構にしたがうと考えられている。Daiの文献を参照のこと。

供給原料の濃度は、反応速度を最大にするように選定するのが好ましく、より高い濃度の炭化水素がより速い成長速度を与える。一般には、供給原料（例えばエチレン）の分圧は0.001～10.0トルの範囲でよく、約1.0～10トルの範囲が好ましい。成長速度はさらに、成長しつつある配列体先端（後述）の温度の関数であり、したがって、所望の成長速度が得られるよう、成長温度と供給原料の濃度をバランスさせることができる。

炭素供給原料ガスを予備加熱することは必要ないか、あるいは好ましい。なぜなら、これによって反応器の器壁での望ましくない熱分解を最小限に抑えることができるからである。成長反応のために供給される唯一の熱は、繊維1004の成長しつつある先端に集中させなければならない。繊維の残部と反応装置は室温に保持すればよい。熱は、適切な手段によって局在化された態様で供給することが

できる。ナノスケールのプローブとマニピュレーターを作製する際に有用な小さな繊維の場合は、成長しつつある端部にて集束されるレーザー1006（例えば、514nmのアルゴンイオンレーザービームのようなC-Wレーザー）が好ましい。より大きな繊維の場合は、マイクロ波エネルギーまたはR-Fエネルギーによって熱を供給することができる（この場合も、成長しつつある繊維先端に局在化される）。成長しつつある先端に集束させることのできるいかなる他の形態の集中電磁エネルギー（concentrated electromagnetic energy）も使用することができる（例えばソーラーエネルギー）。しかしながら、供給原料ガスによって相当程度に吸収される電磁線を避けるよう注意しなければならない。

SWNT分子配列体の先端は、成長と成長しつつある繊維中の欠陥の効率的なアニールとを引き起こすに足る温度に加熱しなければならず、このようにして先端に成長・アニールゾーンが形成される。一般に、この温度の上限は、供給原料の熱分解、および反応器の汚れ又は付着した金属触媒の気化を避ける必要性によって制御される。ほとんどの供給原料に対して、これは約1300℃未満である。許容する温度範囲の下限は、供給原料の種類と触媒効率によって異なるが、一般には約500℃である。好ましい温度範囲は約500℃～約1200℃である。さらに好ましい温度範囲は約700℃～約1200℃である。最も好ましい温度範囲は約900℃～約1100℃である。この温度範囲においては、欠陥に対して最良のアニールが行われるからである。ケーブルの成長しつつある端部における温度は、光高温計1008（生成される白熱光を測定する）によってモニターし、そして光高温計に反応して制御するのが好ましい。汚染の恐れがあることから好ましくはないが、場合によっては、不活性の掃引ガス（sweep gas）（例えばアルゴンまたはヘリウム）を使用することもできる。

一般に、成長チャンバー中の圧力は1ミリトル～約1気圧の範囲であってよい。トータルの圧力は、炭素供給原料の分圧の1～2倍に保持しなければならない。真空ポンプ1010を図示のように設けることができる。供給原料混合物を成長チャンバーに再循環するのが望ましい。繊維が成長するにつれて、適切な移送メカニズム（例えば、ドライプロール1014とアイドラーロール1016）によって繊維を成長チャンバー1012から引き出すことができる。成長チャンバー1012は減

圧フィードロックゾーン (a vacuum feed lock zone) と直接連通している。

成長チャンバー中の圧力は、必要であれば、一連のチャンバー1100を使用することによって、減圧フィードロック中にて大気圧にまで上昇させることができる。これらチャンバーのそれぞれが、移動しつつある繊維を取り囲む緩いテフロン O-リングシール1102によって隔離されている。ポンプ1104により、異なった圧力の均等化が果たされる。巻き取りロール1106が、室温の炭素繊維ケーブルを連続的に巻き取る。このプロセスの生産量は、1分当たり 10^{-3} ~ 10^1 フィートの範囲またはそれ以上である。このプロセスによって、SWNT分子で構成される連続炭素繊維を一日当たり数トンの割合で生産することが可能である。

繊維の成長はいかなる段階でも終結させることができる(特定長さの繊維の製造を容易にするため、あるいは多すぎる欠陥が生じたとき)。成長を再び開始させるために、酸化的エッチングによって(化学的に又は電気化学的に)末端を清浄化する(すなわち再び開放状態にする)ことができる。次いで、触媒粒子を開放チューブ端上に再び形成させ、成長を継続させることができる。

分子配列体(テンプレート)を、巨視的な物理的分離手段(例えば、繊維をハサミで所望の長さに切断すること)によって、成長の前または後において繊維から取り除くことができる。繊維からのいかなるセクションも、類似繊維の生成を開始させるためのテンプレートとして使用することができる。

本発明の連続炭素繊維はさらに、2つ以上の別々に作製された分子配列体またはテンプレートから成長させることができる。これらの複数配列体は、SWNTのタイプや配列体における幾何学的配置に関して同一であっても異なってもよい。図12に示すように、多くのより小さな別個の配列体から、引っ張り特性が高められたケーブル状構造物を成長させることができる。前述のマスキング法や被覆法のほかに、例えば図13に示すように、中央の金属性SWNTコア配列体を、コア配列体の周囲にリングの形で配置された一連の円形状非金属SWNT配列体で取り囲むことによって複合構造物を製造することができる。

本発明にしたがって有用なカーボンナノチューブ構造物は、円形管状である必要もないし、また二次元断面が対称形である必要もない。複数の分子配列体シートテンプレートを、複合物繊維の幾つかの部分においてSWNTの非平行成長を

引き起こすような仕方で整列させることさえでき、これによって例えばねじれたらせん形のロープが得られる。さらに、テンプレート配列体の形成に関して前述したように、繊維中のSWNTの整列を促進するよう、電界の存在下にて炭素繊維を触媒作用的に成長させることもできる。

SWNTからの炭素繊維のランダム成長

個別のチューブ、ロープ、および／またはケーブルを含んでいてもよい、ランダム配向したSWNTマスを含む有用な組成物を生成させることもできる。ランダム成長プロセスは、大量（すなわち、一日当たり数トン）のSWNT物質を生成する能力を有する。

ランダム成長プロセスは一般に、前述のような適切な遷移金属触媒が導入された複数のSWNTシード分子を供給する工程、および累乗の大きさにシード分子の伸びを引き起こす（例えば、最初の長さの $10^2 \sim 10^{10}$ 倍又はそれ以上）ようなSWNT成長条件にてシード分子を処理する工程を含む。

SWNTシード分子は、例えば、連続繊維または精製バッキーペーパーを切断することによって、好ましくは比較的短い長さにて前述のように得ることができる。好ましい実施態様においては、シード分子は、このランダム成長プロセスによって生成されるSWNTフェルトから最初の1回目の実施後に得ることができる（例えば切断することによって）。長さは均一である必要はなく、また一般に長さの範囲は約5 nm \sim 10 μ mである。

これらのSWNTシード分子は、成長反応に関与しないナノスケールの支持体上に形成させることができる。他の実施態様においては、SWNTまたはSWNT構造物を支持体物質/シードとして使用することができる。例えば、下記の自己集成法(self assembling techniques)を使用して三次元SWNTナノ構造物を形成させることができる。これらの手法によって得られるナノスケールの粉末は、支持体物質がランダム成長プロセスに関与できるという利点を有する。

支持されたSWNTシード物質あるいは支持されていないSWNTシード物質は、SWNT分子端を開き、金属原子クラスターを付着させることによって、前述のような適切な成長触媒と結びつけることができる。これとは別に、シード分子と触媒前駆体とを溶媒を含有する適切な液体中に懸濁して得られる懸濁液を気

化させることによって、開放端またはシード分子の端部に成長触媒を供給することもできる。例えば、液体が水の場合は、水溶性の金属塩〔例えば、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、または $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ など〕を触媒前駆体として使用することができる。SWNTシード分子の開放端上への触媒物質の適切な配置を確実に果たすためには、場合によっては、触媒ナノ粒子（より好ましくは、リガンドによって安定化された触媒ナノ粒子）と結合する化学成分を使用してSWNT端を誘導体化する必要がある。

ランダム成長プロセスの最初の工程においては、結びついた触媒を含有しているか、あるいは溶解した触媒前駆体と結合したシード粒子の懸濁液が蒸発ゾーンに注入され、そこで混合物が掃引ガス流れと接触し、液体が蒸発され、随伴する反応性ナノ粒子（すなわち、シード/触媒）が得られるよう250～500℃の範囲の温度に加熱される。必要に応じて、この随伴粒子流れを還元工程にて処理して（例えば、 H_2 中にて300～500℃に加熱する）、触媒をさらに活性化させる。次いで、前述の連続成長法において使用されタイプの炭素質供給原料ガスを掃引ガス/活性ナノ粒子流れ中に導入し、本混合物を掃引ガスによって成長ゾーン中に移送し、そしてそこを通過させる。

成長ゾーンに対する反応条件は前述の通り（すなわち、500～1000℃の温度および約1気圧の全圧）である。供給原料ガス（例えば、エチレンやCO）の分圧は約1～100トルの範囲であってよい。反応は、掃引ガス（例えばアルゴン）が流れるチューブ状反応器中で行うのが好ましい。

1) 供給原料ガスを予備加熱し、2) 掃引ガスを予備加熱し、3) 成長ゾーンを外部的に加熱し、そして4) 局在化された加熱を成長ゾーンに施すことによって（例えば、レーザーや誘導コイル、あるいはこれらの組合せによって）、成長ゾーンを適切な成長温度に保持することができる。

このプロセスによって生成される生成物の下流での回収は、公知の手段（例えば、濾過や遠心分離など）によって果たすことができる。精製は前述のように行うことができる。

前述のプロセスによって製造されるカーボンナノチューブは窒化六ホウ素格子を使用してもよい。この物質は、B原子とN原子で構成される六辺形のグラフェ

ン様のシートを形成する(例えば B_3N_2 や C_2BN_3)。BNシートの付着のための主軸として作用する繊維にBN前駆体(例えば、トリクロロボラジン、 NH_3 と BCl_3 との混合物、またはジボランなど)を供給することによって、成長しつつある炭素繊維に外側被膜をもたらすことができる。この外側BN層により、本発明の金属性炭素繊維により高度の絶縁特性がもたらされる。熱分解炭素ポリマーまたはポリマーブレンドの外側層も、絶縁特性を付与するのに使用することができる。上記プロセスにおける供給原料を炭化水素からBN前駆体に変え、そしてまた元に戻すことによって、全炭素格子の区域とBN格子の区域との間で交互に存在する個々のチューブで構成される繊維を成長させることができる。他の実施態様においては、適切な触媒を先端に存在させ、そしてBN前駆体を供給した状態でSWNTテンプレート配列体からスタートすることによって、あらゆるBN繊維を成長させることができる。これらのグラフェン系とBN系は、2つの六辺形ユニットからなる構造とサイズが極めてよくマッチングするので混合することができる。これらの系はさらに、熱膨脹係数と引っ張り特性がよくマッチングすることから、より向上した特性を示す。

特定の実施態様に挙げて本発明を詳細に説明してきたが、当業者にとっては、本発明の精神と範囲を逸脱することなく他の種々の変形が可能であることは言うまでもない。

【図1A】

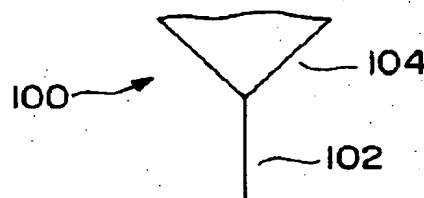


FIG. 1A

【図1B】

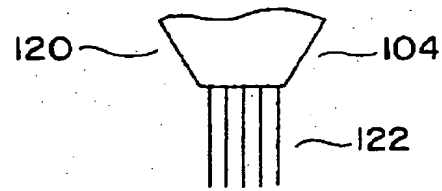


FIG. 1B

【図1C】

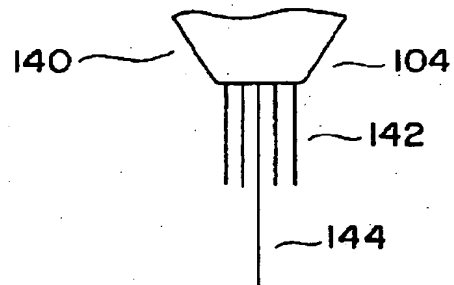


FIG. 1C

【図1D】

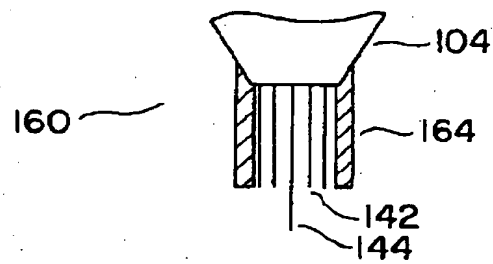


FIG. 1D

【図1E】

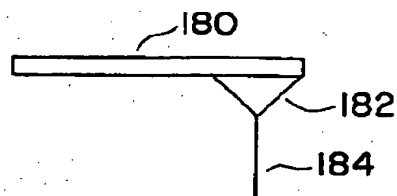


FIG. 1E

【図2】

FIG. 2A

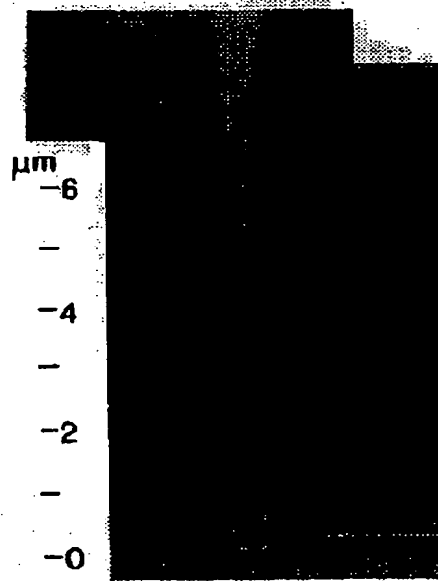
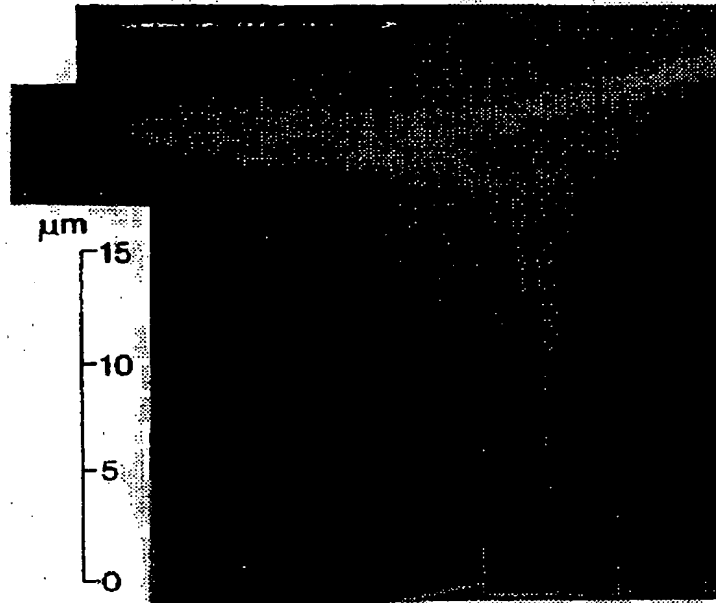


FIG. 2B

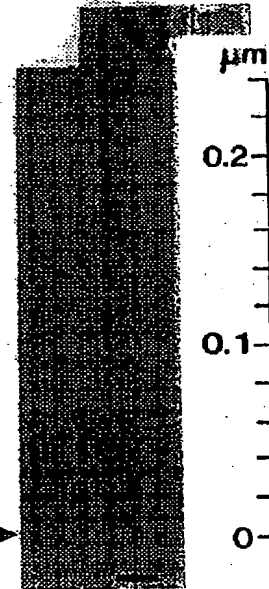


FIG. 2C

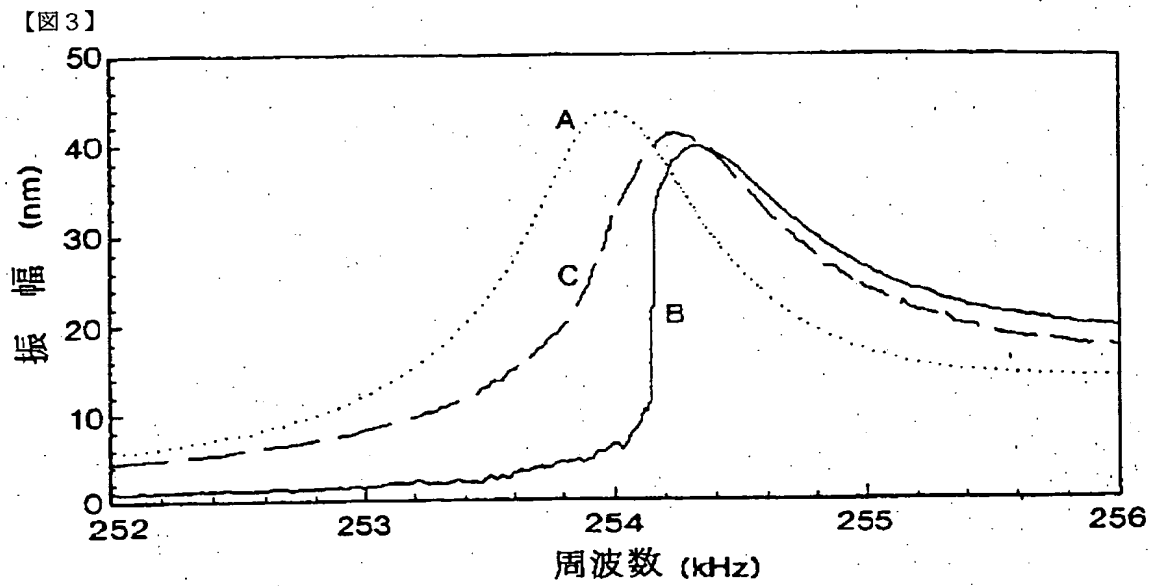


FIG. 3A

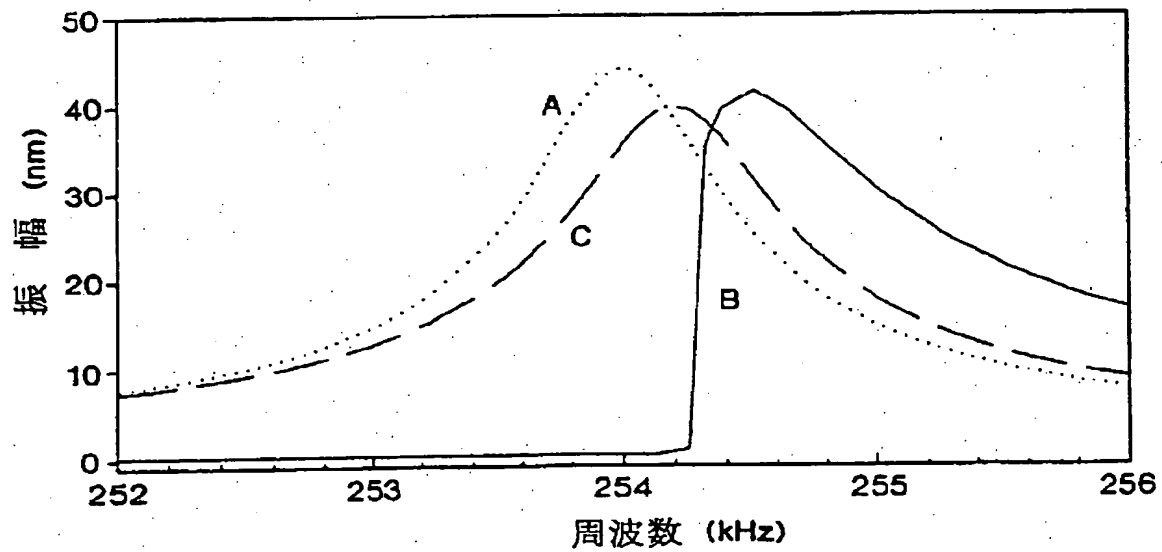


FIG. 3B

【図3】

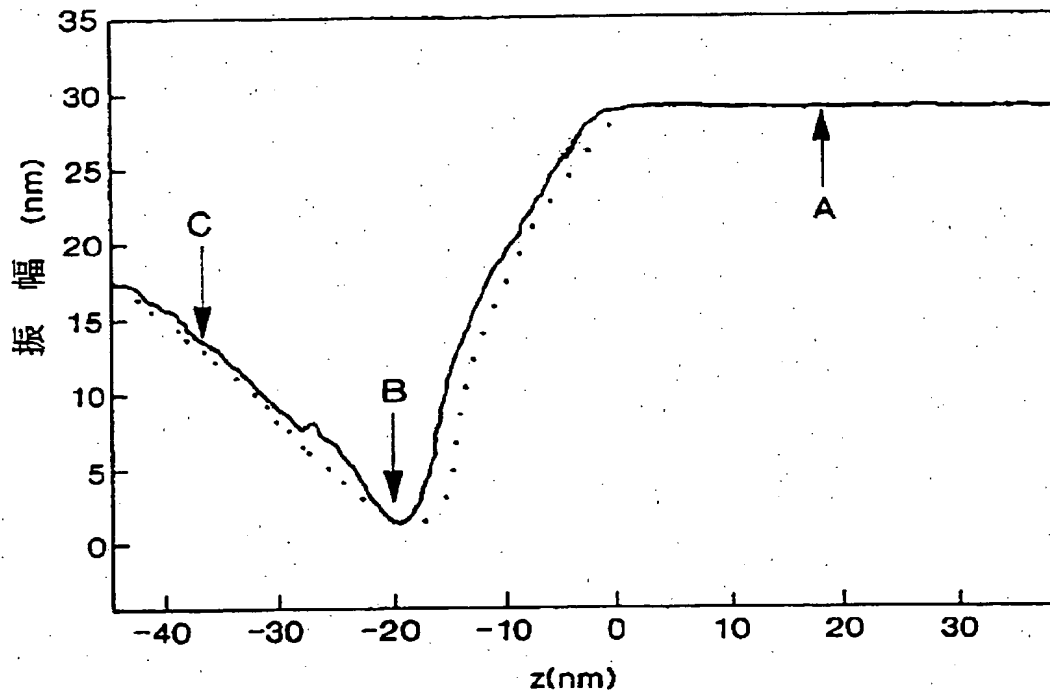


FIG. 3C

【図4】

FIG. 4A

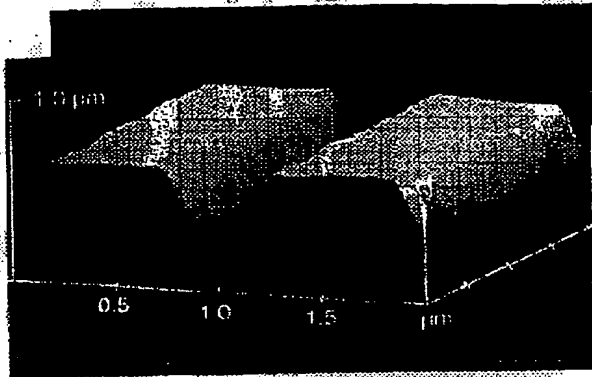


FIG. 4C

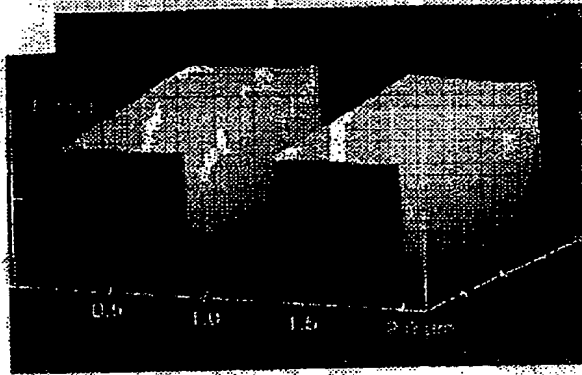
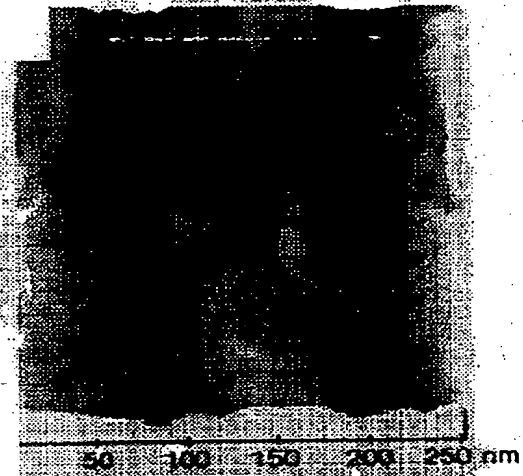


FIG. 4B

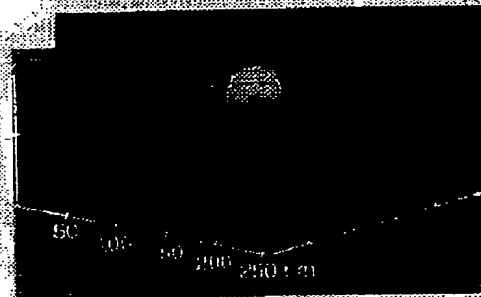


FIG. 4D

【図5】

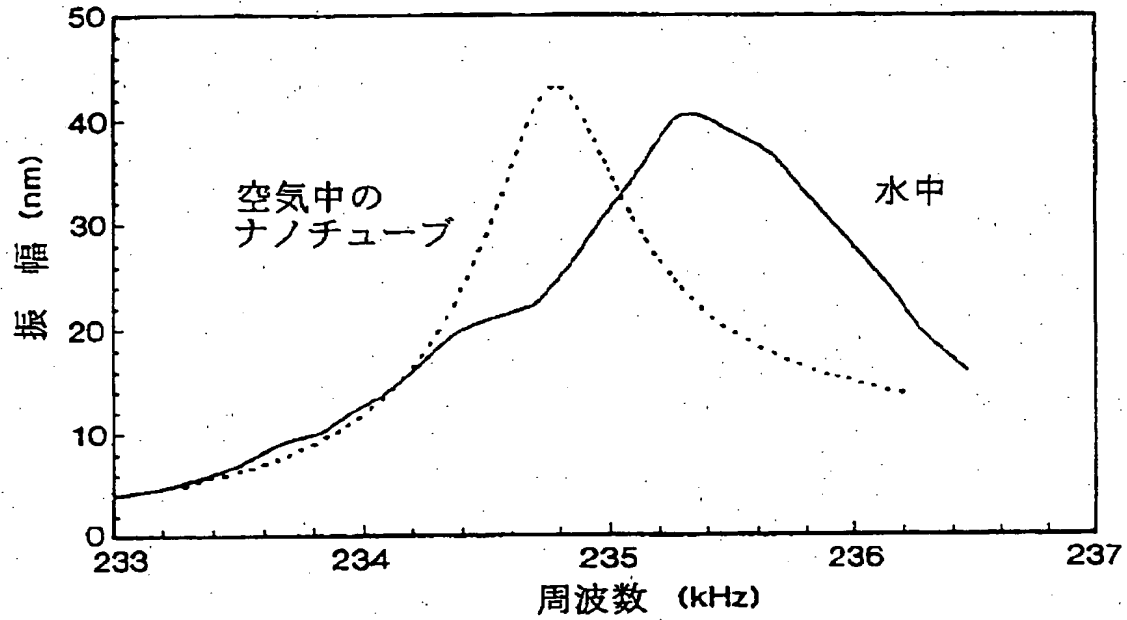


FIG. 5A

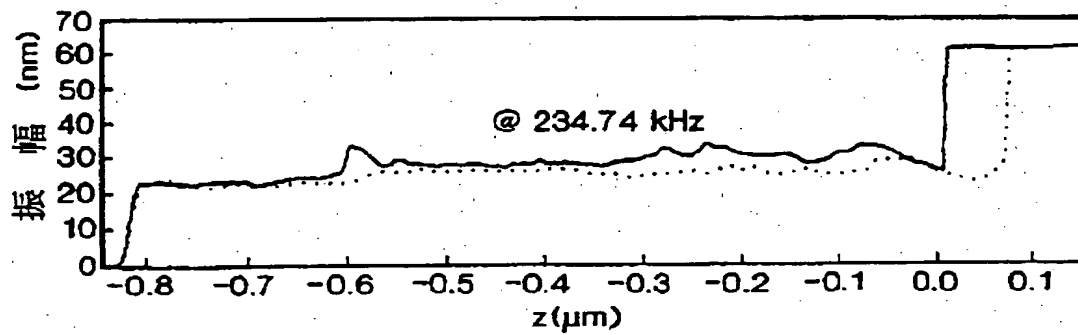


FIG. 5B

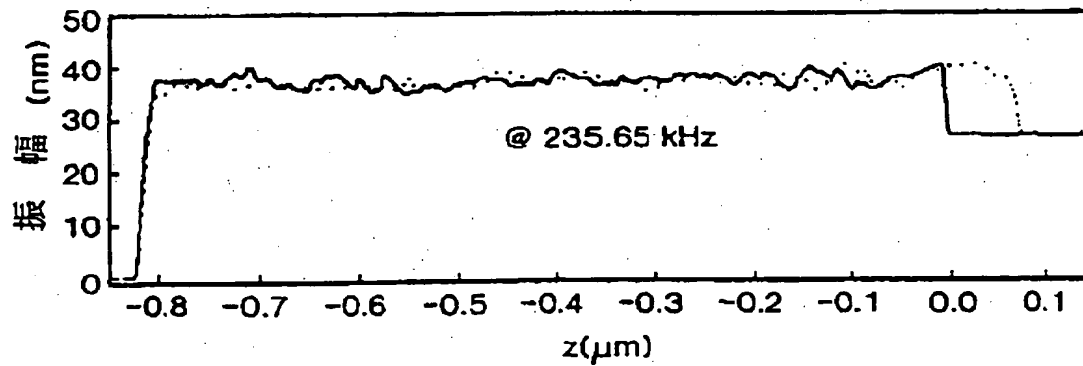


FIG. 5C

【図6】

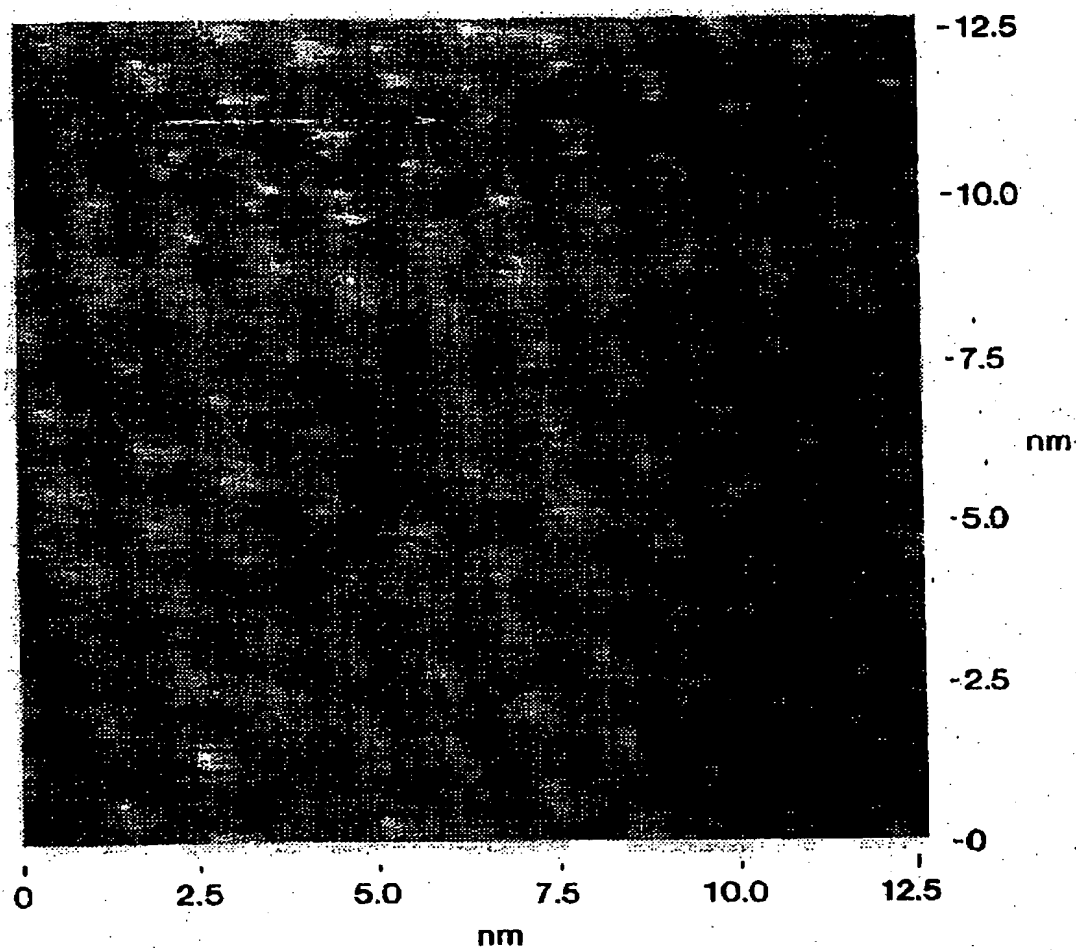


FIG. 6

【図7】

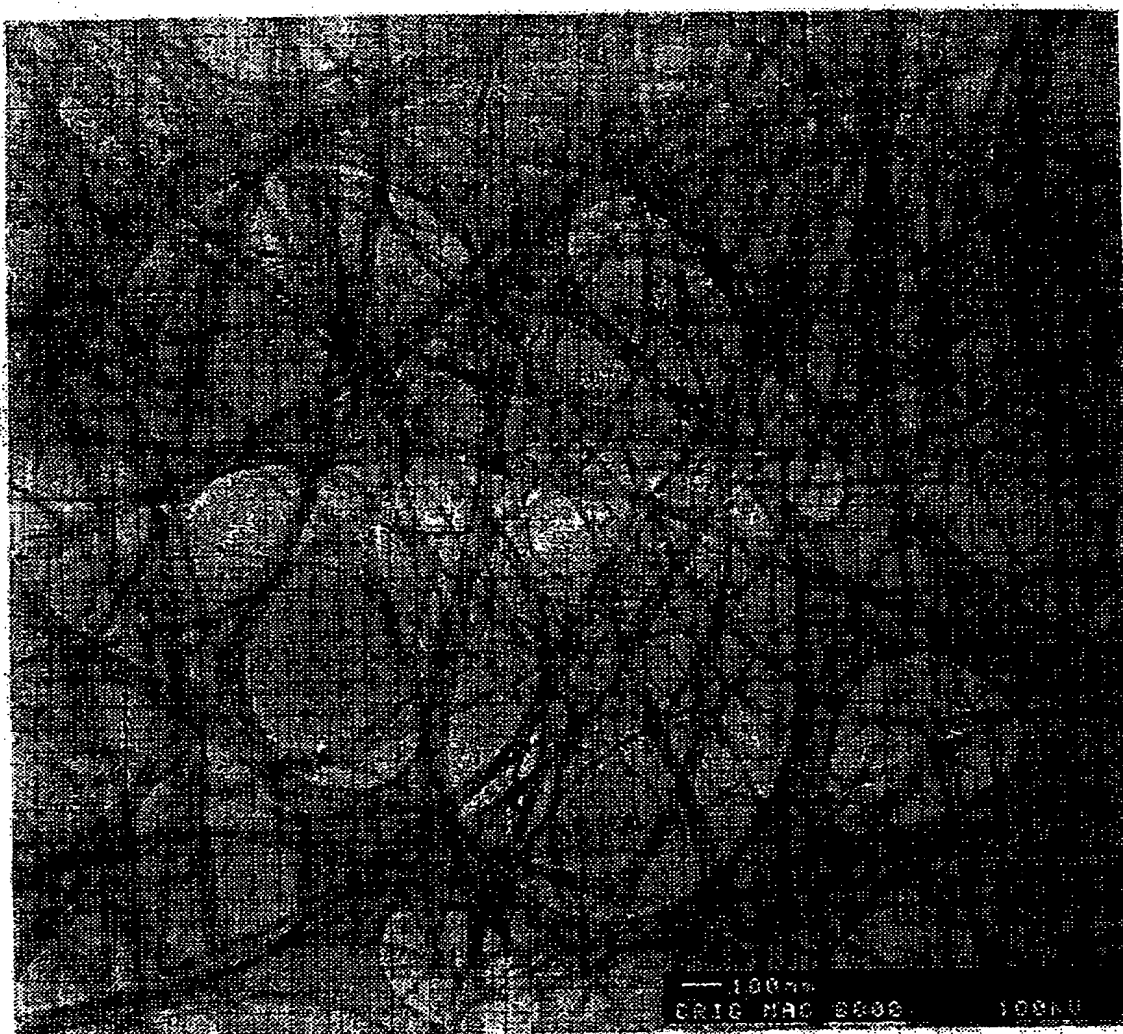


FIG. 7A

【図7】

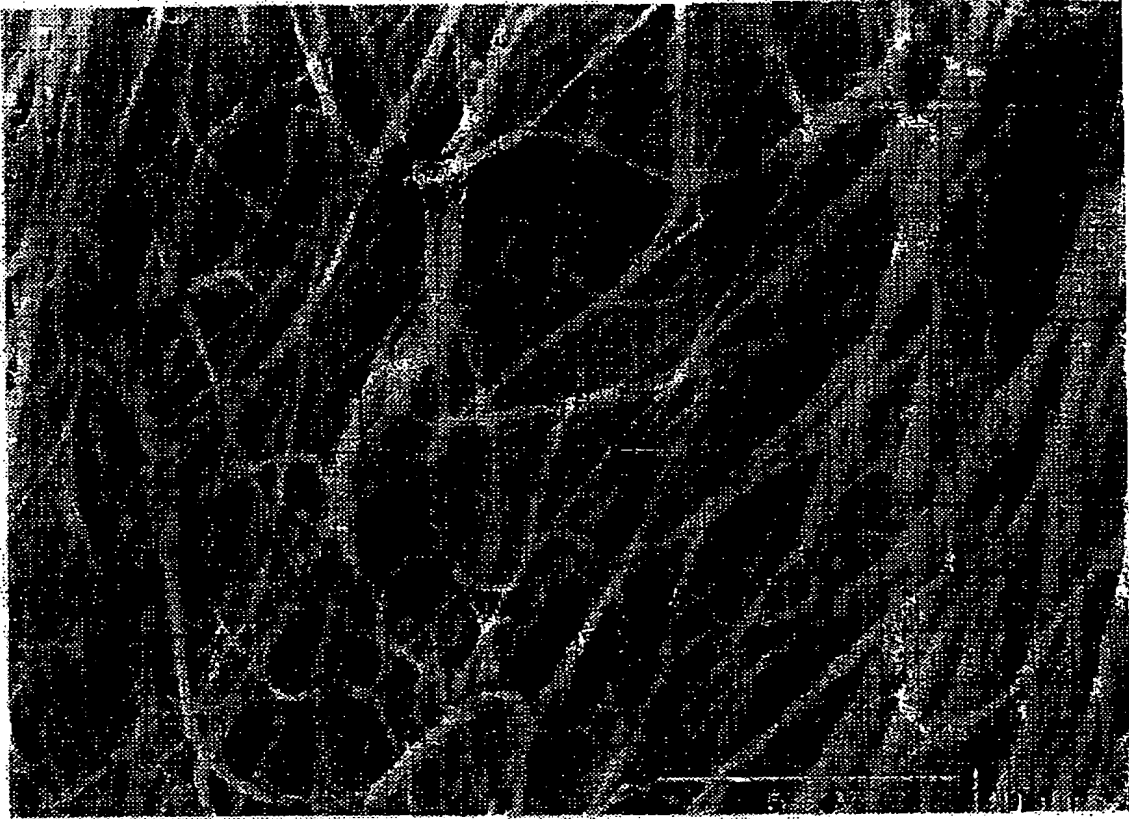


FIG. 7B

【図7】

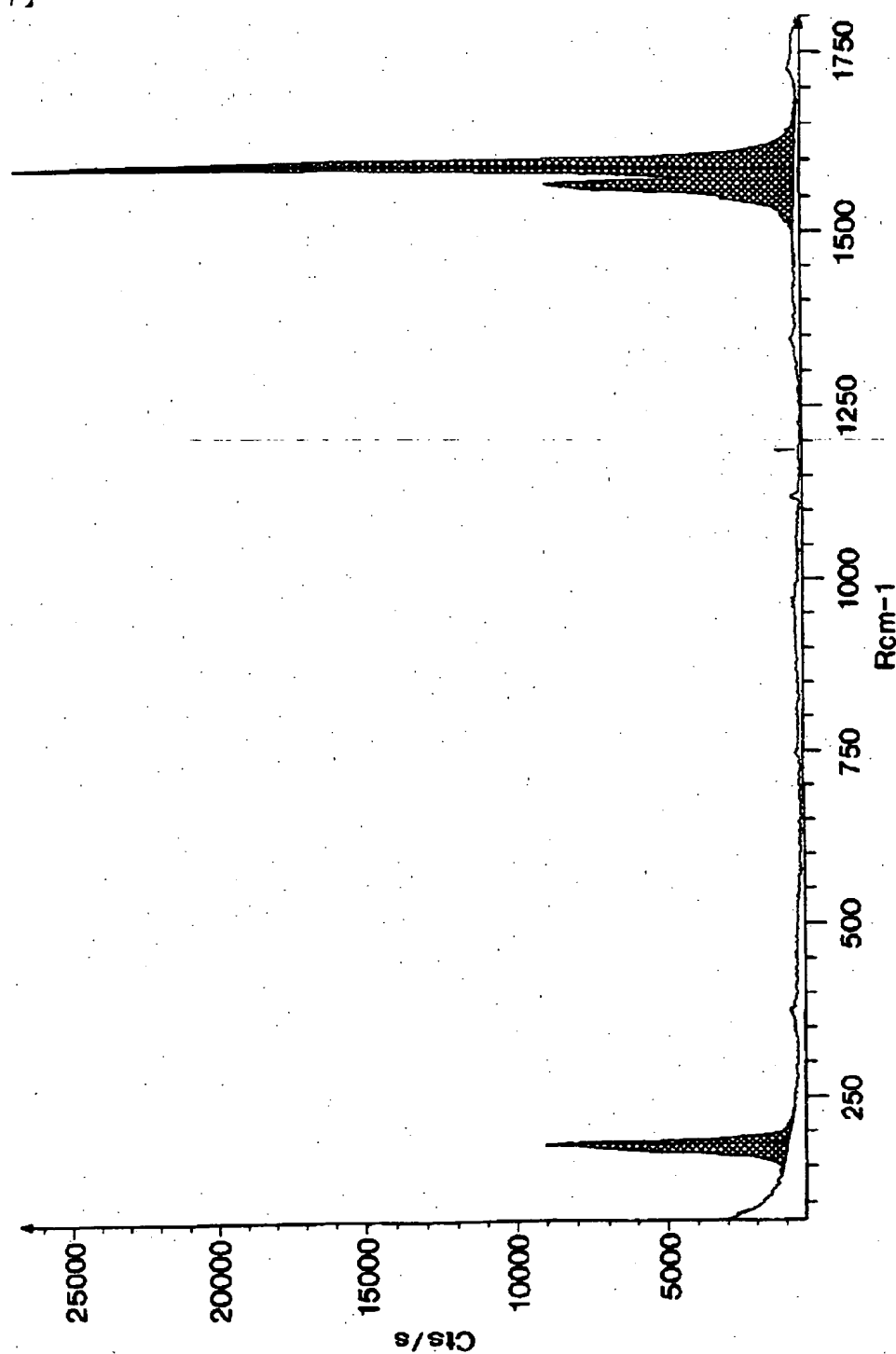


FIG. 7C

【図8】

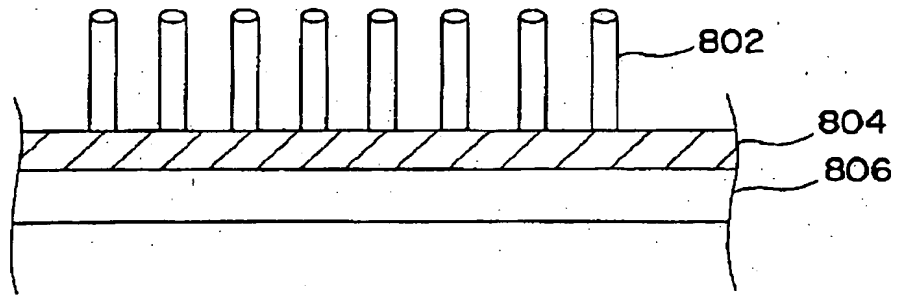


FIG. 8

【図9】

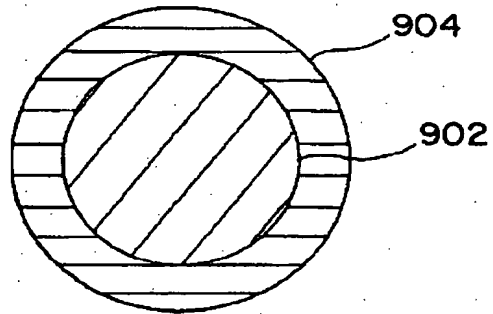


FIG. 9

【図10】

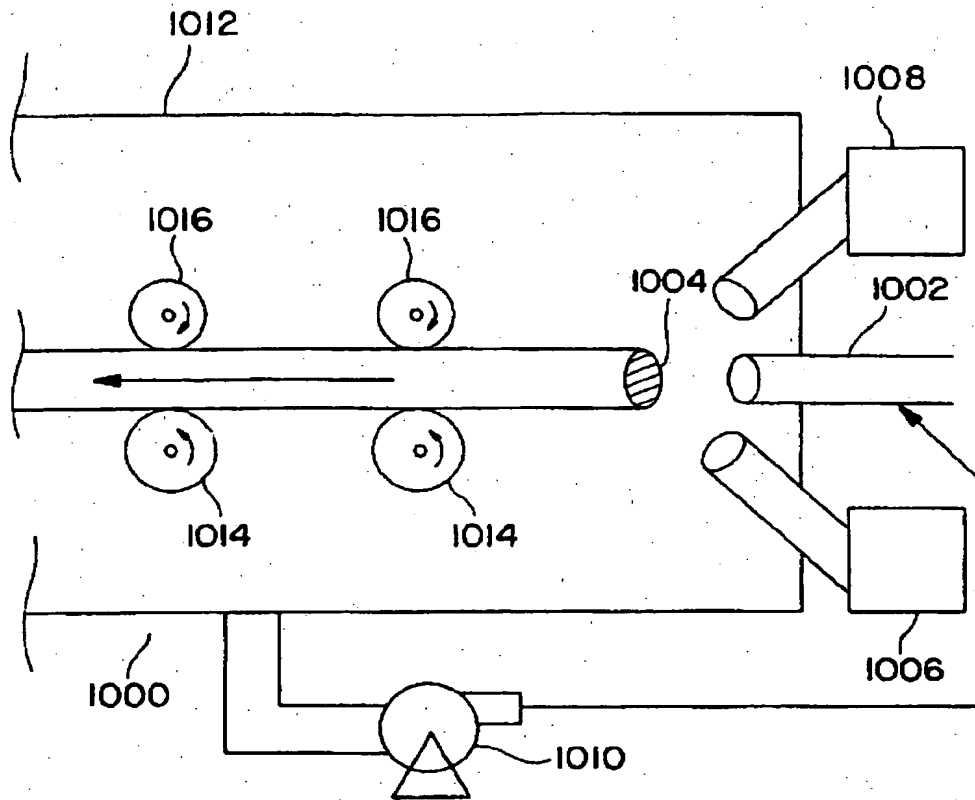


FIG. 10

【図11】

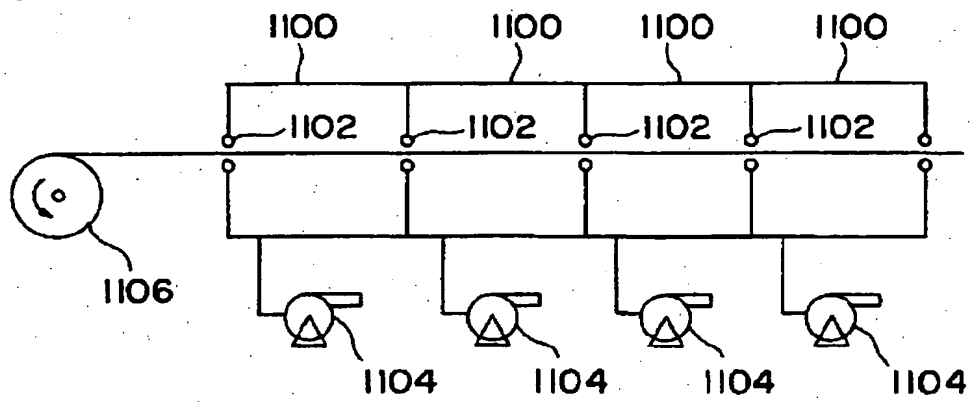


FIG. 11

【図12】

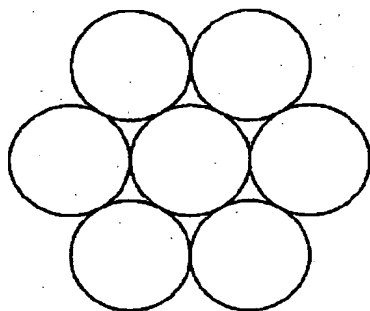


FIG. 12

【図13】

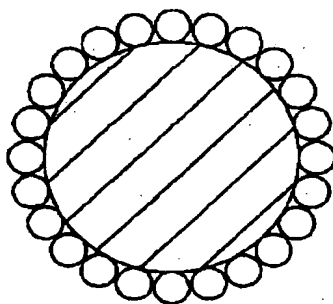


FIG. 13

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/US 97/13896
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 G01B7/34 G01N27/00 G01N33/543 H01J37/317 G11B9/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 G01B G01N H01J G11B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WILSON D L ET AL: "Morphological modeling of atomic force microscopy imaging including nanostructure probes and fibrinogen molecules" PHYSICS AND CHEMISTRY OF SEMICONDUCTOR INTERFACES. 23RD ANNUAL CONFERENCE, LA JOLLA, CA, USA, 21-25 JAN. 1996, vol. 14, no. 4, ISSN 0734-211X, JOURNAL OF VACUUM SCIENCE & TECHNOLOGY B (MICROELECTRONICS AND NANOMETER STRUCTURES), JULY-AUG. 1996, AIP FOR AMERICAN VACUUM SOC, USA, pages 2407-2416, XP002050872 See especially the abstract and page 2410, first paragraph. see the whole document	1-13, 32-46, 65,66, 80-83
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" documents which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
19 December 1997		14/01/1998
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. 5818 Paternlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 21 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3010		Authorized officer
		Brock, T

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/US 97/13896

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 483 579 A (IBM) 6 May 1992 see the whole document ---	1-13, 32-46, 65, 66, 80-83
A	THESS A ET AL: "CRYSTALLINE ROPES OF METALLIC CARBON NANOTUBES" SCIENCE, vol. 273, no. 5274, 26 July 1996, pages 483-487, XP000610196 ---	1, 12, 13, 15-17, 26-31, 62, 64
P, X	WO 96 38705 A (CALIFORNIA INST OF TECHN) 5 December 1996 see the whole document ---	1-13, 31-36, 38, 39, 44-49, 53-58, 60, 61, 65, 66, 69, 79-83 49-52, 59
Y	US 5 126 574 A (GALLAGHER ALAN C) 30 June 1992 cited in the application see the whole document ---	49-52, 59
A	EP 0 511 662 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 4 November 1992 see the whole document ---	1, 81-83
A	EP 0 511 662 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 4 November 1992 see the whole document ---	1, 33, 34, 39, 46-50, 53, 54, 57, 58
A	EP 0 591 595 A (IBM) 13 April 1994 see the whole document ---	1, 11, 18-20, 49, 51, 55-57, 80-83
A	WO 96 18059 A (HYPERION CATALYSIS INT) 13 June 1996 see page 1, line 1 - page 14, line 11 ---	1, 10-13, 23-25, 49, 53, 54
A	SAITO Y ET AL: "Carbon nanocapsules encaging metals and carbides" JOURNAL OF THE PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLIDS, DEC. 1993, UK, vol. 54, no. 12, ISSN 0022-3697, pages 1849-1860, XP002050873 cited in the application ---	1, 11-22

-/--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/US 97/13896

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DAI H ET AL: "Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide" CHEMICAL PHYSICS LETTERS, 27 SEPT. 1996, ELSEVIER, NETHERLANDS, vol. 260, no. 3-4, ISSN 0009-2614, pages 471-475, XP002050874 cited in the application	1, 11-13, 15-17, 23-28
A	WO 95 26371 A (PATRIQUE LTD ;DYATLOV VALERY A (RU); MALEEV VIKTOR (RU)) 5 October 1995 see abstract See especially page 30, lines 8-12 see page 9, line 25 - page 37, line 2	1, 65, 71-73, 75, 78
A	DATABASE INSPEC INSTITUTE OF ELECTRICAL ENGINEERS, STEVENAGE, GB Inspec No. 5119481, FISHBINE B H ET AL: "Graphene nanotubule cold field emission electron sources" XP002050875 see abstract & NOVEL FORMS OF CARBON II SYMPOSIUM, NOVEL FORMS OF CARBON II SYMPOSIUM, SAN FRANCISCO, CA, USA, 4-8 APRIL 1994, 1994, PITTSBURGH, PA, USA, MATER. RES. SOC, USA, pages 319-324,	1, 62

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/US 97/13896

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0483579 A	06-05-92	DE 69115847 D	08-02-96
		DE 69115847 T	11-07-96
		JP 2093298 C	18-09-96
		JP 4233406 A	21-08-92
		JP 8001382 B	10-01-96
		US 5171992 A	15-12-92
WO 9638705 A	05-12-96	AU 5857596 A	18-12-96
US 5126574 A	30-06-92	US 5015323 A	14-05-91
		US 5294465 A	15-03-94
EP 0511662 A	04-11-92	JP 2561396 B	04-12-96
		JP 4330281 A	18-11-92
		DE 69212062 D	14-08-96
		DE 69212062 T	28-11-96
		JP 2653597 B	17-09-97
		JP 5093623 A	16-04-93
		US 5363697 A	15-11-94
EP 0591595 A	13-04-94	US 5547774 A	20-08-96
WO 9618059 A	13-06-96	AU 4598096 A	26-06-96
		CA 2207282 A	13-06-96
		EP 0796403 A	24-09-97
WO 9526371 A	05-10-95	AU 6289794 A	17-10-95

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

// C 0 1 B 31/02

1 0 1

C 0 1 B 31/02

1 0 1 F

D 0 1 F 9/12

D 0 1 F 9/12

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU

(72)発明者 ハフナー, ジェイソン・エイチ
アメリカ合衆国テキサス州77098, ヒューストン, パンクス 2129

(72)発明者 リンズラー, アンドリュー・ジー
アメリカ合衆国テキサス州77081, ヒューストン, チェットウッド・ドライブ 6666, ナンバー 171

(72)発明者 スモーリー, リチャード・イー
アメリカ合衆国テキサス州77005, ヒューストン, ボルスヴァー・ストリート 1816

【要約の続き】

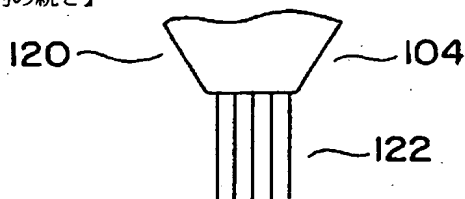
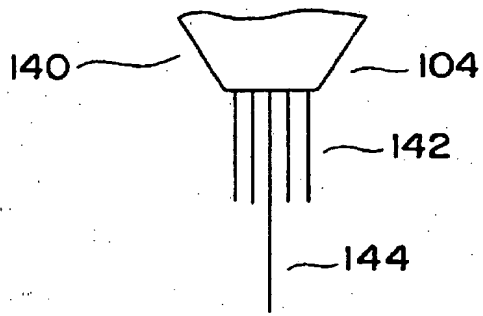
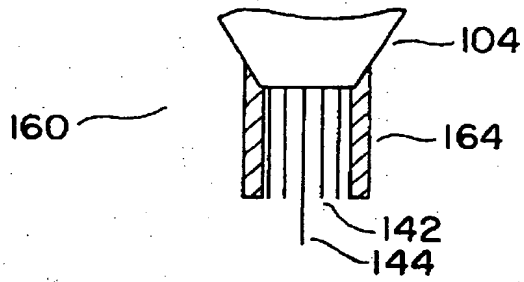
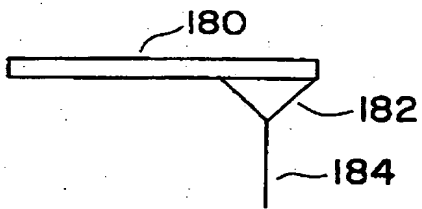


FIG. 1B

**FIG. 1C****FIG. 1D****FIG. 1E**